



ANNUAIRE

DE CHIMIE

DE L'IMPRIMERIE DE CRAPELET
RUE DE VAUGIRARD, N° 9

ANNUAIRE
DE CHIMIE

COMPRENANT

LES APPLICATIONS DE CETTE SCIENCE

A LA MÉDECINE ET A LA PHARMACIE

OU

RÉPERTOIRE

DES DÉCOUVERTES ET DES NOUVEAUX TRAVAUX EN CHIMIE

FAITS DANS LES DIVERSES PARTIES DE L'EUROPE

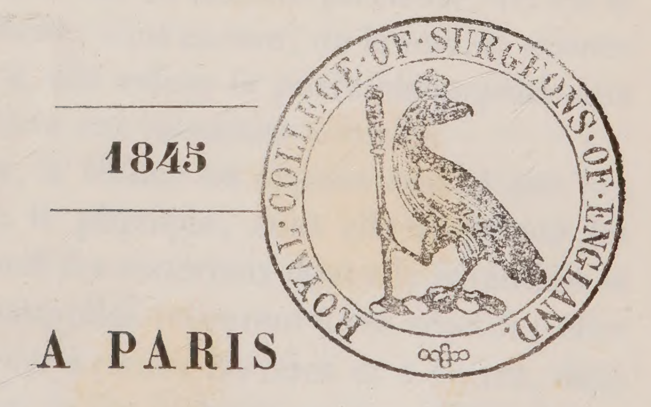
PAR

E. MILLON ET J. REISET

avec la collaboration

DU DOCTEUR F. HOEFER

1845



A PARIS

CHEZ J.-B. BAILLIÈRE

LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE ROYALE DE MÉDECINE

17, RUE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

A LONDRES, CHEZ H. BAILLIÈRE, 219, REGENT-STREET

1845

AVERTISSEMENT.

La chimie est aujourd'hui en possession d'un privilége dont les sciences semblent jouir tour à tour. Elle fixe les esprits et les trouve bien disposés à recevoir ses découvertes. Son attrait est inhérent aux matières qu'elle embrasse ; elle se trouve, par la nature même de ses applications, portée à la tête du cortége toujours grossissant de nos besoins et de nos industries. C'est là sa plus ancienne et sa plus solide alliance : travailler et assouplir les éléments pour les rendre dociles aux opérations de l'art, convertir la matière vile en matière précieuse, tel est le principal objet de la chimie ; c'est encore, on le voit, la science du grand œuvre, et, si elle refuse la *pierre philosophale* aux imaginations, elle la livre aux industries éclairées.

Du côté des sciences, la chimie est appelée aussi à une intervention incessante : la physique, dont elle emprunte les instruments, lui demande des matériaux dont elle garantisse la pureté. Les sciences naturelles recourent à ses réactifs ; elles ne peuvent plus se borner à classer les êtres et à suivre, dans une observation passive, le jeu de leurs organes. On sait que des modifications curieuses sont imprimées aux êtres animés dès qu'on touche, en eux ou autour d'eux, à quelques conditions physiques de leur existence. L'étude même de la vie, dans l'état de santé et dans l'état de maladie, ramène à l'examen chimique de la matière.

Ces relations étendues conduisent à des acquisitions presque quotidiennes, d'où résultent une sorte de confusion et un véritable encombrement.

La production est si considérable et si variée qu'il n'est plus un seul recueil périodique qui puisse tout contenir. Les revues et journaux de chimie ont dû suivre aussi des directions assez diverses : ils se sont mis en correspondance avec les principales branches de la chimie ; il y a eu obligation pour eux d'abréger, et le plus souvent ils omettent. Les lacunes portent sur des travaux d'un mérite incontestable, mais qu'ils n'ont aucun intérêt direct à produire, ou bien que des motifs personnels les engagent à passer sous silence.

Les *Annales de chimie et de physique* continuent avec des matériaux qui abondent, une riche collection de Mémoires originaux. Mais nombre de recherches intéressantes n'y trouvent pas place, et les travaux étrangers n'y font que de rares apparitions.

Cette divergence ou cette insuffisance des recueils périodiques de chimie suscite des difficultés extrêmes aux travailleurs. Pour connaître le mouvement et les progrès qui s'opèrent en chimie, pour en apprécier tous les détails, il n'est pas de publications qu'ils ne doivent interroger. Il leur faut compulser une vingtaine de recueils qui nécessitent la connaissance de plusieurs langues.

Était-il possible d'obvier aux principaux inconvénients de cette situation en présentant chaque année un résumé des travaux nombreux qui s'exécutent en France et à l'étranger ? on pourrait croire la tâche impossible, si un homme seul, placé loin du centre scientifique, n'avait montré, depuis plusieurs années, quels services on peut attendre d'une entreprise de cette nature. M. Berzélius fait paraître à Stockholm un *Rapport annuel sur les progrès de la chimie*. Cet ouvrage a reçu l'accueil qui est réservé à toutes les publications de ce savant illustre. Nous n'avons nullement la prétention, en nous réunissant, de substituer notre travail à l'œuvre de M. Berzélius.

La position scientifique du chimiste suédois lui a permis de donner à son rapport un caractère de haute critique. L'*Annuaire de chimie* doit prendre une position plus modeste et très-distincte : il rassemblera simplement tous les travaux dont la chimie fait le principal objet.

Notre tâche sera remplie si nous produisons, en un seul volume, une exposition abrégée, mais complète, de ce qui aura paru dans le courant de l'année. Nos indications permettront toujours de recourir facilement à la source même à laquelle nous avons puisé ; mais nous espérons que, dans le plus grand nombre des cas, notre analyse dispensera de toute recherche ultérieure.

Nous avons été heureux de nous adjoindre la collaboration de M. le docteur F. Hoefer pour la traduction des travaux allemands.

E. Millon, Jules Reiset.

Paris, 15 janvier 1845.

ÉQUIVALENTS CHIMIQUES.

Nous adoptons dans le courant de ce volume les *Équivalents chimiques* dont la table suit.

OXYGÈNE $O = 100$.

Aluminium....	Al.	171,17	Al^2O^3, alumine. Al^2Cl^3, chlorure d'aluminium. Al^2O^3, $3SO^3$, sulfate d'alumine.
Antimoine.....	Sb.	1612,90	SbO^3, oxyde d'antimoine. SbO^5, acide antimonique.
Argent........	Ag.	1351,61	AgO, oxyde d'argent. $AgCl$, chlorure d'argent.
Arsenic.......	As.	940,08	AsO^3, acide arsénieux. AsO^5, acide arsénique.
Baryum.......	Ba.	856,93	BaO, baryte. $BaCl$, chlorure de baryum.
Bismuth.......	Bi.	1330,38	Bi^2O^3, oxyde de bismuth. Bi^2Cl^3, chlorure de bismuth.
Bore..........	B.	136,20	BO^3, acide borique. BF^3, acide fluoborique.
Brome........	Br.	978,30	BrO^5, acide bromique. BrH, acide hydrobromique.
Cadmium.....	Cd.	696,77	CdO, oxyde de cadmium. CdS, sulfure de cadmium.
Calcium (1)....	Ca.	250,00	CaO, chaux. $CaCl$, chlorure de calcium.
Carbone......	C.	75,00	CO, oxyde de carbone. CO^2, acide carbonique. CS^2, sulfure de carbone.
Cérium.......	Ce.	575	CeO, oxyde de cérium. Ce^2O^3, sesquioxyde.
Chlore........	Cl.	442,64	ClO^5, acide chlorique. ClO^7, acide perchlorique.
Chrome.......	Cr.	351,82	CrO^3, acide chromique. Cr^2O^3, oxyde de chrome. Cr^2O^3, $3SO^3$, sulfate de chrome.

(1) L'équivalent du calcium est de 250 d'après M. Dumas; MM. Erdmann et Marchand ont confirmé cet équivalent; M. Berzélius a lui-même réduit son premier nombre 256,02 à 251,94.

Cobalt	Co.	368,99	CoO, oxyde de cobalt. Co^2O^3, peroxyde de cobalt.
Cuivre	Cu.	395,70	Cu^2O, protoxyde de cuivre. CuO, bioxyde de cuivre. CuO, SO^3, sulfate de cuivre.
Didyme			
Étain	Sn.	735,29	SnO, protoxyde d'étain. SnO^2, peroxyde d'étain.
Fer (1)	Fe.	339,21	FeO, protoxyde de fer. Fe^2O^3, peroxyde de fer. Fe^2O^3, $3SO^3$, sulfate de fer.
Fluor	F.	233,80	FH, acide hydrofluorique. BF^6, acide fluoborique.
Glucinium	Gl.	662,52	GlO^3, glucine. $GlCl^3$, chlorure de glucinium.
Hydrogène	H.	12,50	HO, eau. HO^2, eau oxygénée.
Iode	I.	1579,50	IO^5, acide iodique. IH, acide hydriodique.
Iridium	Ir.	1233,50	IrO, protoxyde d'iridium. Ir^2O^3, sexquioxyde d'iridium.
Lanthane	Ln.	600	LnO, oxyde de lanthane.
Lithium	Li.	80,37	LiO, lithine. LiCl, chlorure de lithium.
Magnésium	Mg.	158,35	MgO, magnésie. MgCl, chlorure de magnésium.
Manganèse	Mn.	345,90	MnO^2, peroxyde de manganèse. MnO^3, acide manganique. Mn^2O^7, acide permanganique.
Mercure (2)	Hg.	1265,92	Hg^2O, protoxyde de mercure. HgO, peroxyde de mercure.
Molybdène	Mo.	598,52	MoO^3, acide molybdique.
Nickel	Ni.	369,67	NiO, protoxyde de nickel. Ni^2O^3, peroxyde de nickel.
Nitrogène ou Azote	Az.	177,04	AzO^5, acide nitrique. AzO^2, deutoxyde d'azote. AzH^3, ammoniaque.
Or	Au.	1243,01	Au^2O, protoxyde d'or. Au^2O^3, peroxyde d'or.
Osmium	Os.	1244,48	OsO^4, acide osmique.
Palladium	Pd.	665,90	PdO, protoxyde de palladium. PdO^2, peroxyde de palladium.
Phosphore	Ph.	392,32	PhO^5, acide phosphorique. PhO^3, acide phosphoreux. PhH^3, hydrogène phosphoré.

(1) Fe = 349,80 d'après MM. L. Svanberg et Norlin.
(2) Hg = 1250,9 d'après MM. Erdmann et Marchand.

Platine	Pt.	1233,50	PtO, protoxyde de platine. PtO^2, peroxyde de platine.
Plomb	Pb.	1294,50	PbO, oxyde de plomb. PbCl, chlorure de plomb.
Potassium.....	K.	489,92	KO, potasse. KCl, chlorure de potassium.
Rhodium	R.	651,36	RO, protoxyde de rhodium. R^2O^3, peroxyde de rhodium.
Sélénium	Se.	494,58	SeO^3, acide sélénique. SeH, acide sélénhydrique.
Silicium	Si.	277,47	SiO^3, acide silicique. SiF^3, acide fluosilicique.
Sodium	Na.	290,90	NaO, soude. NaCl, chlorure de sodium.
Soufre........	S.	201,16	SO^3, acide sulfurique. SH, acide sulhydrique.
Strontium.....	Sr.	547,20	SrO, strontiane. SrCl, chlorure de strontium.
Tantale.......	Ta.	1153,72	TaO, oxyde tantalique. TaO^3, acide tantalique.
Tellure........	Te.	801,74	TeO^3, acide tellurique. TeH, acide tellurhydrique.
Thorium......	Th.	744,90	ThO, oxyde de thorium. ThCl, chlorure de thorium.
Titane........	Ti.	303,66	TiO^2, acide titanique. $TiCl^2$, chlorure de titane.
Tungstène.....	W.	1183,00	WO^3, acide tungstique.
Uranium......	U.	750,00	UO, oxyde d'uranium. — Urane. U^2O^3, acide uranique.
Vanadium.....	Va.	856,84	VaO, acide vanadique.
Yttrium.......	Y.	402,50	YO, yttria. YCl, chlorure d'yttrium.
Zinc (1)	Zn.	403,23	ZnO, oxyde de zinc. ZnCl, chlorure de zinc.
Zirconium.....	Zr.	420,20	Zr^2O^3, oxyde de zirconium. Zr^2Cl^3, chlorure de zirconium.

(1) L'équivalent du zinc serait 412,63 suivant M. Favre — 414 suivant M. Jacquelain et 406,59 suivant M. Erdmann (Axel).

TABLE DES MATIÈRES.

CHIMIE MINÉRALE.

MÉTALLOÏDES LIBRES ET COMBINÉS.

Gaz.

Carbone.

Soufre.

Chlore.

Iode.

Azote.

Phosphore.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTAUX ET SUR LES SELS.

MÉTAUX LIBRES ET COMBINÉS.

Potassium, sodium.

Calcium.

Magnésium.

Zirconium.

Fer.

Uranium.

Tungstène.

Chrome.

Arsenic, antimoine.

Zinc.

Cérium..

Lanthane.

Cobalt.

Nickel.

Titane.

Plomb.

Bismuth.

Cuivre.

Mercure.

Argent.

Platine.

Osmium, Iridium.

Or.

FAITS GÉNÉRAUX DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE.

MINÉRAUX.

EAUX MINÉRALES.

Annexes des eaux minérales et des minéraux.

CHIMIE ORGANIQUE.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SUBSTANCES ORGANIQUES.

AMMONIAQUE, CYANOGÈNE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

ALCOOLS.

Alcool acétique et ses dérivés.

Alcool méthylique ou formique.

Alcool amylique ou valérianique.

SÉRIE BENZOÏQUE.

Indigo et produits dérivés.

AMIDON, SUCRE, GOMME, MANNITE ET PRODUITS QUI EN DÉRIVENT.

ACIDES ORGANIQUES.

TANIN, MATIÈRES ASTRINGENTES.

CORPS GRAS.

CIRES.

ESSENCES ET RÉSINES.

MATIÈRES COLORANTES.

ALCALIS ORGANIQUES.

PRINCIPES VÉGÉTAUX INDÉTERMINÉS ET SUBSTANCES VÉGÉTALES COMPLEXES.

FERMENTATIONS.

PRODUITS DE DESTRUCTION DES VÉGÉTAUX.

Engrais et substances analogues.

Houilles.

Cendres.

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES VÉGÉTAUX.

CHIMIE ANIMALE.

Constitution chimique des tissus et des fluides animaux.

Conservation des matières animales.

RECHERCHES CHIMICO-PHYSIOLOGIQUES SUR LES ANIMAUX.

Respiration et nutrition.

Poisons et médicaments.

QUESTIONS DE CHIMIE GÉNÉRALE.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

ANNUAIRE DE CHIMIE.

CHIMIE MINÉRALE.

1. — Recherches sur les gaz que l'eau de la mer peut tenir en dissolution en différents moments de la journée, et dans les saisons diverses de l'année; par M. MORREN (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 5).

L'appareil dont s'est servi M. Morren consistait en un ballon de 4 litres et demi auquel s'adaptait un tube de dégagement. Le ballon se fermait à l'aide d'un bon bouchon, et le tube de dégagement était composé de deux tubes articulés entre eux au moyen d'un fort tuyau de caoutchouc. L'extrémité du tube de dégagement se rendait dans un flacon renversé et plein d'eau, placé sur un têt à gaz dans une large capsule en porcelaine aux trois quarts pleine d'eau. L'eau qui remplissait le flacon destiné à recueillir les gaz, ainsi que la capsule servant de cuve pneumatique, était sans doute identique avec l'eau analysée.

Il est bon de préparer le ballon de 4 litres et demi, en y faisant bouillir de l'eau commune; on le débarrasse ainsi d'une couche d'air adhérente aux parois. Le ballon rempli de l'eau de mer est ensuite suspendu à un support fixe, afin de pouvoir enlever à volonté le fourneau qui porte le liquide à l'ébullition. Il faut une heure environ pour l'amener à ce point : les gaz commencent alors à se dégager; l'ébullition dure dix minutes, et si au bout de ce temps, on donne un coup de feu un peu plus vif, on peut considérer que tout le gaz est dégagé. La condensation de la vapeur fait alors entendre un bruit sec, indice du terme de l'opération. On retire le feu sans s'inquiéter de l'absorption; le gaz recueilli est mesuré; on absorbe ensuite l'acide carbonique en introduisant une solution de potasse; le gaz non absorbé est enfin analysé par l'hydrogène.

Cette méthode, qui ne permet pas d'espérer une grande précision dans la détermination de l'acide carbonique, a néanmoins fourni des

résultats intéressants à M. Morren, qui a tiré de ses expériences les conclusions suivantes :

1° Les eaux de la mer, sur les côtes de Saint-Malo, et à l'époque de l'hiver et du printemps, dissolvent moins d'air atmosphérique que les eaux douces. Pour celles-ci, la quantité de gaz dissous varie depuis $\frac{1}{30}$ jusqu'à $\frac{1}{25}$, et même $\frac{1}{20}$ de leur volume. Pour l'eau de la mer, la quantité varie de $\frac{1}{45}$ à $\frac{1}{30}$. Aussi par l'ébullition, les eaux douces abandonnent-elles plus tôt que celles de la mer le gaz qu'elles renferment. Dans les circonstances normales, l'eau douce (que ce soit de l'eau distillée parfaitement aérée ou de l'eau limpide d'un fleuve suffisamment rapide) contient une quantité d'oxygène dissous qui s'élève à 32 pour 100 ; celle de l'acide carbonique, plus variable, va de 2 à 4 pour 100. Pour l'eau de mer, dans les mêmes circonstances, et M. Morren suppose dans le premier cas comme dans le second un ciel toujours couvert, la quantité d'acide carbonique dissous est habituellement de 9 à 10 pour 100, et la quantité d'oxygène est de 33 pour 100.

2° L'eau de mer, sous l'influence de la lumière solaire et diffuse, même avec une mer agitée, contient une quantité variable des trois gaz suivants : acide carbonique, oxygène et azote. Ces variations sont plus prononcées lorsque la mer est calme.

3° Après une succession de beaux jours, la quantité d'oxygène dissous va croissant. C'est pendant les jours de plus vive lumière qu'elle atteint son maximum.

4° L'oxygène et l'acide carbonique marchent en raison inverse l'un de l'autre ; mais les nombres qui représentent ces variations ne sont pas identiques, ou plutôt ne forment pas une somme constante.

5° Les limites entre lesquelles varient les quantités d'oxygène dissous, du jour le plus sombre et le moins convenable au jour le plus propice, sont de 31 à 39 pour 100. Ces rapports représentent la composition de volumes égaux du gaz extrait dans les deux circonstances. Mais comme, par un beau temps, la quantité du gaz extrait d'un même volume d'eau de mer augmente beaucoup, on peut dire, et avec plus d'exactitude, que 5 $\frac{1}{2}$ litres d'eau de mer renferment, par un temps qui varie du mauvais au beau, ou de la plus faible à la plus forte influence lumineuse, une quantité d'oxygène qui varie entre $29^{cc},70$ et $53^{cc},60$, limites, comme on le voit, bien plus éloignées que les précédentes.

6° Sur les flaques où séjourne l'eau de mer et où se développe

une belle végétation, ces limites sont beaucoup plus éloignées encore, puisque, déterminées en centimètres cubes, elles vont pour l'oxygène de $20^{cc},78$ à $76^{cc}, 04$.

7° L'observation la plus attentive de l'eau de mer libre ne démontre la présence d'animalcules microscopiques qu'en nombre insignifiant.

8° Lorsque l'eau de mer est riche en oxygène dissous, ce gaz est versé dans l'atmosphère.

9° Sur l'eau des flaques où la végétation est belle, le développement, et par suite le dégagement de l'oxygène dans l'air atmosphérique, sont assez considérables pour que l'on puisse, au moyen de l'eudiomètre de Volta, en choisissant un air très-calme, et des circirconstances lumineuses propices, trouver dans l'air qui avoisine la surface de l'eau une quantité d'oxygène plus grande que celle qui est habituellement dans l'atmosphère ; car elle s'élève en volume à 23 ou 24 pour 100.

10° Les mêmes phénomènes, plus prononcés dans les eaux calmes, doivent se présenter à moindre profondeur que dans les eaux agitées par le vent ou les marées.

2. — Examen de charbons produits par voie ignée à l'époque houillère; par M. A. Daubrée (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 126).

Le terrain houiller de Sarrebruck renferme dans plusieurs localités, entr'autres près Altenkirchen, une substance noire et fibreuse qui a la plus grande analogie avec le charbon résultant de la calcination du bois. La ressemblance est souvent telle qu'on pourrait croire que ces produits carbonisés ont été récemment obtenus, si on les voyait dégagés de leur gangue.

Les fragments dont il s'agit se rapportent à deux variétés bien distinctes : les uns sont d'un noir pur, à fibres bien fines, et ne diffèrent, dans leurs caractères physiques, du charbon de bois tendre, que par une très-grande friabilité ; ils sont de forme irrégulière, et ont des angles vifs ou faiblement arrondis. Aucune espèce de transition ne s'observe entre ces charbons friables et la houille et le schiste qui les enveloppe de toutes parts. M. Schimper, qui a rapporté de ces échantillons d'Altenkirchen, a bien voulu les examiner au microscope, et il y a clairement reconnu, sur les fibres ligneuses, les séries de pores circulaires caractéristiques de la famille des conifères.

Il est dans la même localité d'autres débris charbonneux qui sont plus tenaces et beaucoup plus denses que le charbon de bois ; leur couleur est d'un noir peu foncé ; à part ces différences, ils se rapprochent, comme les échantillons de la première variété, du charbon végétal ordinaire, par une structure ligneuse bien prononcée et par la forme anguleuse de leurs contours. Ils sont fortement agglutinés sous forme d'une brèche très-cohérente. Çà et là on observe, outre les fibres, de petits grains de pyrite de fer et des veinules très-déliées de houille à cassure brillante. Dans les échantillons que M. Daubrée a eu occasion de voir, la dimension linéaire de ces fragments ne dépasse pas 3 centimètres.

Cette variété de charbon lourd, soumise à l'examen chimique, a donné les résultats suivants :

Chauffé dans un tube fermé, il abandonne d'abord une faible quantité d'eau à réaction acide ; et, au rouge naissant, des traces à peine sensibles d'une huile brune à odeur empyreumatique. Le résidu de la calcination devient d'un gris plus foncé, et renferme des parties altérables au barreau aimanté, ce qui n'a pas lieu avant la calcination.

Par incinération, on obtient un résidu rougeâtre dont le volume est de peu inférieur au volume du charbon employé.

Le charbon ne cède aucune substance soluble à l'eau bouillante, si ce n'est une trace de matière organique.

L'acide chlorhydrique l'attaque avec un fort dégagement d'acide carbonique, et dissout de la chaux, du protoxyde de fer, du protoxyde de manganèse et de la magnésie. Le résidu est noir foncé, et brûle lentement en laissant des cendres de teinte rose.

L'échantillon soumis à l'analyse renfermait :

Carbone libre	0,21
Chaux	0,17
Magnésie	0,08
Oxyde ferreux	0,10
Oxyde manganeux	0,06
Résidu insoluble de l'acide chlorhydrique	0,07
Acide carbonique, plus une faible quantité d'eau et d'huile volatile (par différence)	0,31
	100.

Les quatre bases paraissent donc se trouver à l'état de carbonate

neutre, et la substance est à considérer comme une matière analogue au charbon de bois, et mélangée de près de trois fois et demie son poids du carbonate (CaO, MnO, MgO, FeO) CO^2.

Les fragments de charbon de Sarrebruck rappellent tout à fait, par leurs contours, la forme des menus débris de charbon végétal, substance qui se brise en général avec bien plus de facilité, et par suite sous une autre forme que le bois. Les pores microscopiques des fibres s'y sont conservés, comme il arrive aussi dans certains charbons de bois que l'on obtient journellement, et c'est sans doute parce que ces anciens résidus de carbonisation n'ont pas subi de transformation chimique ultérieure, que les détails les plus délicats de leur structure ont été nettement conservés jusqu'aujourd'hui.

Ainsi, par leurs caractères physiques comme par leur composition, les fragments charbonneux d'Altenkirchen ont la plus grande ressemblance avec du *charbon de bois produit par voie ignée*, tandis qu'ils s'éloignent des houilles et des anthracites par leur faible proportion de matières volatiles et par leur tissu ligneux, qui est inaltérable par la chaleur.

La proportion des cendres varie, dans les deux variétés de charbon, depuis des traces jusqu'environ 70 pour 100. Il est donc extrêmement probable que les carbonates, bien que très-prédominants dans certains échantillons, ne s'y trouvent qu'à l'état de mélange accidentel. Or, les quatre carbonates sont assez abondants dans la formation houillère de Sarrebruck. C'est aux eaux ambiantes que ces charbons paraissent avoir enlevé les sels dont ils sont quelquefois imprégnés. La propriété absorbante de la substance qui a pu fixer environ trois fois son poids de sels étrangers, sans changer de forme, confirme dans la supposition qu'elle n'est autre chose que du charbon produit par la chaleur.

3. — Mémoire sur quelques expériences tentées dans le but de rendre la poudre de guerre inexplosible pendant sa conservation ; par M. Fadeieff (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1148).

Les expériences de M. Piobert avaient établi que l'on pouvait transformer l'explosion de la poudre en une combustion successive, lorsqu'on mêle ses grains de poudre avec le poussier ou avec l'un de ses composants trituré très-fin. M. Fadeieff a tenté une nouvelle série d'expériences afin de savoir si cette donnée ne pourrait pas trouver des applications utiles dans la conservation de grandes masses de

poudre. Un mélange de charbon de bois et de graphite paraît répondre le mieux au but que l'on s'est proposé.

Un baril qui peut contenir jusqu'à 49 kilogrammes de poudre sans mélange, n'en renferme plus que 33 kilogrammes avec le mélange comprimé convenablement. Une pareille masse a été enflammée et a brûlé uniformément, sans autre effet remarquable; le tonneau qui contenait le mélange était en assez bon état pour pouvoir servir encore après cette expérience.

Le tamisage sépare la poudre de la poussière de charbon ajoutée, et celle-ci se retrouve, sans diminution sensible dans son volume, après l'opération.

4. — Note sur l'acide carbonique; par M. Marianini (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 382).

En faisant tomber des bulles de savon, gonflées par l'air atmosphérique, dans une éprouvette de verre remplie aux trois quarts d'acide carbonique, M. Marianini a remarqué un phénomène intéressant. Les bulles, après s'être reposées quelques instants sur la couche supérieure d'acide carbonique, se gonflent, s'abaissent et finissent par acquérir ainsi un volume double du volume primitif. Elles éclatent enfin en lançant de petites gouttelettes dans toutes les directions, comme si elles étaient rompues par une pression intérieure.

Des bulles de savon gonflées par l'oxygène, l'azote pur, ou par différents volumes des deux gaz, présentent le même phénomène; tandis que les mêmes bulles, suspendues dans l'air atmosphérique, n'ont jamais pris aucun accroissement de volume.

M. Marianini explique l'expansion des bulles par une sorte d'endosmose gazeuse.

5. — Note sur la préparation du sulfhyposulfate de potasse; par M. Mathieu Plessy (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 182).

On sature d'abord du carbonate de potasse pur par de l'acide sulfureux jusqu'à refus; on ramène ensuite ce sel à l'état de sulfite neutre, en ajoutant du carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'il ne produise plus d'effervescence; puis on fait bouillir le sulfite neutre ainsi préparé dans une capsule ou dans un ballon avec de la fleur de soufre, pendant quinze ou vingt minutes, en agitant de temps en temps avec une spatule en verre, afin de faciliter la dissolution du soufre.

Le liquide, séparé du soufre en excès par le filtre, est évaporé à

feu nu jusqu'à consistance sirupeuse; il se forme, par le refroidissement, du sulfate que l'on sépare. Le liquide décanté est encore un peu évaporé; il fournit alors de beaux cristaux d'hyposulfite.

La présence d'un peu de sulfate paraît déterminer une cristallisation plus belle.

Le sel contient 2 équivalents d'eau de cristallisation.

On peut purifier l'hyposulfite de soude obtenu comme celui de potasse; en fondant ce sel dans son eau de cristallisation, il se forme, par le refroidissement, de fort beaux cristaux d'hyposulfite de soude pur, qu'on sépare du liquide qui le baigne et qui retient les impuretés.

Le sulfhyposulfate de potasse, S^3O^5 KO, se prépare très-bien par l'action de l'acide sulfureux sur l'hyposulfite de potasse.

A cet effet M. Plessy se procure d'abord une dissolution d'hyposulfite de potasse tellement concentrée qu'elle ne peut se mêler à l'alcool du commerce qui marque 84 degrés centésimaux. On arrive très-bien à cet état de concentration en prenant de l'eau alcoolisée d'un huitième de son volume environ de cet alcool, et en y ajoutant de l'hyposulfite de potasse soit sec, soit cristallisé. Il arrive un moment où l'alcool se sépare et vient à la surface. On fait alors passer de l'acide sulfureux, obtenu à l'aide de l'acide sulfurique et du charbon. La température de la solution doit être élevée de 25 à 30 degrés. Si le dégagement du gaz est un peu rapide, la température se maintient. Si l'alcool qui surnage se mêle au liquide, on ajoute de nouveaux cristaux d'hyposulfite. Si le liquide acquiert une couleur jaune intense, et répand l'odeur de l'acide sulfureux, on arrête le dégagement de ce gaz, et, au bout de quelques heures, du jour au lendemain, la liqueur se décolore, perd complétement l'odeur de l'acide sulfureux, et laisse déposer une grande quantité de cristaux.

Pour purifier le sulfhyposulfate de potasse, on dissout les cristaux dans l'eau à 50 ou 60 degrés; on filtre pour séparer le soufre, on ajoute au liquide filtré un huitième de son volume d'alcool du commerce à 84 degrés centigrades. On chauffe encore un peu, et la solution, abandonnée à elle-même, fournit, par le refroidissement, de beaux cristaux prismatiques parfaitement purs.

L'analyse et les propriétés de ce sel ont démontré à M. Plessy une identité parfaite avec le sulfhyposulfate, S^3O^5, KO.

Les eaux mères qui fournissent le sel précédent laissent déposer, lorsqu'on y ajoute de l'alcool concentré, un sel qui offre les propriétés de l'hyposulfate bisulfuré de potasse S^4O^5, KO.

On s'explique sans peine la production de ces différents sels dans la réaction étudiée par M. Plessy, en considérant l'acide sulfureux comme un acide polyatomique qui se dédouble en acide sulfurique et hyposulfurique, et en faisant l'application du même principe aux acides sulfhyposulfurique et hyposulfurique bisulfuré.

On trouve aussi que l'acide sulfurique doit se produire en même temps, même à l'abri du contact de l'air; c'est ce que M. Plessy a constaté.

L'équation suivante rend compte de la production de ces différents acides:

$$28\ SO^2 + 12\ S^2O^2 = 5\ S^3O^5 + 8\ S^4O^5 + 5SO^3$$

6. — Rectification de l'acide sulfurique; par M. Jules Lemercier (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 480).

On connaît les difficultés et même les inconvénients graves qui se présentent dans la distillation de l'acide sulfurique avec les instruments indiqués dans tous les ouvrages de chimie. Il est facile d'obvier au danger qui résulte quelquefois de cette opération à l'aide d'un appareil qui consiste en une grille demi-sphéroïdale à double cavité que l'on place sur un fourneau ordinaire; dans la cavité intérieure repose la cornue renfermant l'acide sulfurique; dans la cavité extérieure qui enveloppe la première, on dispose les charbons ardents destinés à chauffer également le liquide dans toute sa masse. Au moyen de cet appareil, non-seulement l'on évite les soubresauts, mais encore l'on peut se dispenser de l'emploi, très-peu efficace d'ailleurs, des fils de platine et des fragments de verre, indiqués par les auteurs comme moyen de précaution. Il est inutile de dire qu'il faut placer également quelques charbons allumés sous la cornue, et suivre, pour élever la température, les précautions ordinaires. Cette grille peut encore servir à d'autres distillations difficiles à conduire.

7. — Sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique; par M. E. Péligot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 420 et 515).

Presque tous les chimistes s'accordent à considérer les cristaux qui se forment quand on met en présence l'acide sulfureux, l'acide hyponitrique et l'eau, comme jouant un rôle essentiel dans la production manufacturière de l'acide sulfurique. On sait que ces cris-

taux se produisent dans des circonstances nombreuses, et qu'ils fournissent de l'acide sulfurique et un composé oxygéné de l'azote quand on les met en contact avec l'eau. Leur composition, restée longtemps incertaine, malgré les nombreuses analyses qui en ont été faites, a été fixée, en 1840, par M. de La Provostaye, qui a signalé leur production au moyen des acides hyponitrique et sulfureux secs, sous l'influence d'une pression considérable.

La production de l'acide sulfurique paraît être cependant tout à fait indépendante de l'existence et conséquemment de la nature de ces produits, auxquels on a donné le nom fort impropre de *cristaux des chambres de plomb.*

Il résulte, en effet, de l'observation journalière et du témoignage unanime des fabricants d'acide sulfurique, que ces cristaux, auxquels les chimistes attribuent la production de cet acide, ne se forment jamais dans leurs appareils quand ils fonctionnent avec régularité; ils ne sont qu'un accident de leur fabrication.

La théorie proposée par M. Péligot semble expliquer, d'une manière simple et satisfaisante, tous les phénomènes qui se passent dans la fabrication de l'acide sulfurique. Elle repose sur les faits suivants :

1° L'acide sulfureux décompose l'acide nitrique; le premier se transforme en acide sulfurique, et le second en acide hyponitrique (AzO^4).

2° L'eau change ce dernier acide en acide nitrique et en acide nitreux (AzO^3).

3° L'acide nitreux, sous l'influence d'une quantité d'eau plus grande, devient à son tour de l'acide nitrique et du bioxyde d'azote.

4° Ce gaz, au contact de l'air atmosphérique, reproduit de l'acide hyponitrique, que l'eau transforme en acide nitreux et en acide nitrique. L'acide sulfureux agit *d'une manière incessante et exclusive* sur l'acide nitrique, constamment régénéré dans ces différentes phases de l'opération.

Ces réactions excluent l'intervention d'aucun composé cristallisé; elles sont représentées par les formules suivantes :

$$AzO^5, aq. + SO^2 = SO^3, aq. + AzO^4;$$
$$2\,AzO^4 + aq. = AzO^3 + AzO^5, aq.;$$
$$3\,AzO^3 + aq. = 2AzO^2 + AzO^5, aq.;$$
$$AzO^2 + 2O = AzO^4 \quad etc.$$

Pour confirmer cette théorie, il devenait nécessaire d'étudier avec soin l'action de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique, à différents degrés de concentration et à différentes températures, et de fixer les limites auxquelles cette action cesse de se manifester.

L'appareil employé par M. Péligot consiste en un matras contenant du cuivre et de l'acide sulfurique, pour la production du gaz sulfureux, et en deux appareils à boules, le premier servant au lavage du gaz, l'autre renfermant l'acide nitrique soumis à l'expérience.

L'acide nitrique contenant le moins d'eau possible, celui dont la densité est représentée par 1,51, est converti, par l'acide sulfureux sec, en une masse de cristaux qui sont probablement identiques avec ceux qui ont été produits et étudiés par M. de La Provostaye. Ce fait ne touche en rien à la théorie de la fabrication, puisque l'acide dont on fait usage est toujours à un degré de concentration beaucoup moindre.

L'acide nitrique du commerce, et celui qui marque de 24 à 28 degrés au pèse-acide, et qui contient 27 à 34 d'acide anhydre pour 100 parties, est décomposé très-énergiquement par l'acide sulfureux; des vapeurs rutilantes d'acide hyponitrique se forment immédiatement dans la première boule de l'appareil, et colorent le liquide en vert; la température s'élève beaucoup pendant toute la durée de l'action, qui se manifeste de proche en proche, l'acide sulfureux étant absorbé en totalité, tant que tout l'acide nitrique n'a pas été employé à sa transformation en acide sulfurique. Aussi remarque-t-on une coloration différente dans chaque boule. A mesure que l'action qui se produit dans la première diminue, la couleur verte du liquide qu'elle contient s'affaiblit, en même temps que celui de la seconde augmente en intensité; chaque boule prend alternativement une teinte verte foncée; le liquide devient ensuite d'un vert plus pâle, puis d'un jaune orange. Quand l'acide nitrique est entièrement détruit, il redevient incolore.

Quand l'acide nitrique est étendu d'une quantité d'eau plus considérable, on obtient la coloration en bleu indigo pur, qui résulte de la dissolution de l'acide nitreux dans l'acide nitrique faible, et qui se forme, comme on sait, par l'action même du bioxyde d'azote sur l'acide nitrique étendu d'eau.

Lorsque l'expérience est terminée et que l'acide sulfureux cesse d'être absorbé, on reconnaît, en employant les méthodes très-délicates qui constatent les moindres traces d'acide nitrique, que le li-

quide qui est resté dans les boules est de l'acide sulfurique hydraté, tenant en dissolution un excès d'acide sulfureux ; il est absolument privé d'acide nitrique ou de tout autre composé de l'azote.

On remarque, d'ailleurs, que le contact de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique détermine constamment la formation de vapeurs rutilantes d'acide hyponitrique, dès le commencement de l'opération, et sans l'intervention de l'oxygène atmosphérique. Cela résulte de l'action même de l'acide sulfureux sur l'acide nitrique ; plus tard, quand le gaz sulfureux agit sur le liquide vert ou jaune, qui résulte de cette première phase, les vapeurs rouges disparaissent en grande partie ; le produit qui se forme alors est du bioxyde d'azote *entièrement pur*, absorbable, sans aucun résidu, par les sels de protoxyde de fer.

M. Péligot s'est encore assuré que l'acide nitrique, même très-étendu d'eau, transforme l'acide sulfureux en acide sulfurique, si l'on a soin d'élever la température de 60 à 80 degrés.

Des expériences qui précèdent, on est conduit à admettre que l'acide sulfurique qui se produit sous l'influence d'un excès de gaz sulfureux, doit être entièrement exempt d'acide nitrique. Cette considération est très-importante pour la pratique ; car on sait que l'acide sulfurique du commerce se trouve quelquefois souillé d'une proportion plus ou moins grande de produits nitreux dont la présence est nuisible pour certaines opérations.

A l'occasion du Mémoire de M. Péligot (sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique), M. Baudrimont (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XIX, page 476), rappelle qu'il a établi (1) :

1° Que la formation de l'acide nitrique doit précéder toujours celle de l'acide sulfurique ;

2° Que si l'on fait passer un courant de gaz sulfureux dans de l'acide nitrique dilué ou dans de l'eau où l'on a ajouté de l'acide hyponitrique, ce qui est définitivement la même chose, il ne se dégage que du bioxyde d'azote très-pur.

M. Baudrimont n'admet pas, avec M. Péligot, que l'acide sulfureux réagissant sur l'acide nitrique, donne nécessairement lieu à de l'acide hyponitrique, qui, à l'exclusion de tout autre produit oxy-

(1) *Traité de Chimie générale et expérimentale.* Paris, 1844, t. I, p. 585, 586.

géné de l'azote, doive régénérer l'acide nitrique. Il ajoute qu'en cherchant à se rapprocher des conditions dans lesquelles se fabrique l'acide sulfurique, on n'observe nullement la formation de l'acide hyponitrique. En effet, si l'on adapte à un grand flacon à tubulure un appareil propre à donner de la vapeur d'eau, un autre appareil donnant de l'acide sulfureux, un troisième donnant des vapeurs d'acide nitrique, et enfin un tube ouvert pour éviter une explosion; si l'on remplit d'abord le flacon de vapeur d'eau, puis de gaz sulfureux, et si l'on fait enfin parvenir de la vapeur d'acide nitrique, il se forme de l'acide sulfurique, et l'on n'observe pas la *moindre trace de vapeur rutilante.*

Concluant de cette expérience que l'acide hyponitrique n'est point un produit nécessaire de la réaction de l'acide sulfureux en excès sur l'acide nitrique, M. Baudrimont paraît disposé à admettre que la production du composé qui donne naissance aux cristaux des chambres de plomb, n'est pas étrangère à celle de l'acide sulfurique. La facilité avec laquelle se produit le composé cristallin dont il s'agit, sa rapide destruction par l'eau, tout, dit M. Baudrimont, porte à penser qu'il se forme réellement, mais que son existence n'est qu'instantanée. Dans ce cas, ce n'est plus simplement l'acide sulfureux qui enlève de l'oxygène à l'acide nitrique pour devenir acide sulfurique; ce sont leurs éléments qui s'unissent d'abord et donnent naissance à un produit qui se décompose par la présence de l'eau, en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide nitreux.

8. — Sur les sulfites; par M. Muspratt (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. IV, p. 259).

Les sulfites déjà étudiés par Vauquelin, Berthier, Vogel, et dans ces derniers temps par Gélis et Fordos, ont été, de la part de M. Muspratt, l'objet de nouvelles recherches.

Les sels obtenus directement et analysés par ce chimiste, sont:

Le sulfite neutre de potasse $KO, SO^2 + 2HO$, isomorphe avec le carbonate $KO, CO^2 + 2HO$.

Le sulfite acide de potasse hydraté $KO, (SO^2)^2 + HO$.

Le sulfite acide de potasse anhydre $KO, (SO^2)^2$.

Le sulfite de soude $NaO, SO^2 + 10HO$, analogue au carbonate $NaO, CO^2 + 10HO$.

Le sulfite acide de soude $NaO, (SO^2)^2 + HO$.

Le sulfite d'ammoniaque NH^4O, $SO^2 + HO$, d'une forte réaction alcaline.

Le sulfite acide d'ammoniaque NH^4O, $(SO^2)^2 + HO$.

Le sulfite de baryte BaO, SO^2, correspondant au carbonate BaO, CO^2.

Le sulfite de strontiane SrO, SO^2, analogue au carbonate Sr, CO^2.

Le sulfite de chaux CaO, $SO^2 + 2HO$.

Le sulfite de magnésie MO, $SO^2 + 3HO$, analogue au carbonate MgO, $CO^2 + 3HO$.

Sulfite d'alumine Al^2O3, $SO^2 + 4HO$.

Sulfite de manganèse MnO, $So^2 + 2HO$, analogue au carbonate MnO, $CO^2 + 2HO$.

Sulfite de nickel NiO, $SO^2 + 4HO$.

Sulfite de cobalt CoO, $SO^2 + 5HO$.

Sulfite de zinc ZnO, $SO^2 + 2HO$.

Sulfite de cuivre Cu^2O, $SO^2 + HO$.

Sulfite d'argent AgO, SO^2, analogue au carbonate AgO, CO^2.

La plupart de ces analyses s'accordent avec les résultats obtenus par d'autres chimistes. D'autres combinaisons sulfureuses, par exemple celles du platine, n'ont pas encore été suffisamment étudiées par M. Muspratt, ainsi qu'il l'avoue lui-même.

9. — Note sur le sulfite anhydre d'ammoniaque; par M. H. Rose (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXII, p. 253).

M. H. Rose avait remarqué que le gaz ammoniac, combiné à l'acide sulfureux, se décompose, dans l'eau, en sulfate d'ammoniaque et en oxyde d'ammonium combiné avec l'acide S^3O^5, découvert par M. Langlois, et auquel M. Berzélius a donné le nom d'acide *trithionique*.

M. H. Rose fait observer que les trithionates peuvent prendre naissance dans beaucoup d'autres cas; par exemple, lorsqu'on traite le chlorure de soufre par l'eau, ou lorsque les combinaisons du chlorure de soufre sont mises en contact avec certains chlorides, comme le chloride d'étain.

10. — Recherches sur plusieurs séries nouvelles de sels; par M. Frémy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1110, et t. XIX, p. 536 et 792).

Dans une communication faite à l'Académie des Sciences, M. Frémy annonça que lorsqu'on dirige un courant d'acide sulfureux dans la solution d'un azotite rendu préalablement alcalin, on

obtient un sel dont la base se trouve combinée avec un nouvel acide formé d'oxygène, de soufre, d'azote et d'hydrogène.

Cet acide, désigné par M. Frémy sous le nom d'acide *sulfammonique*, se transforme rapidement dans l'eau froide en acide sulfurique et en bisulfate d'ammoniaque. Il forme avec les bases des sels cristallisables.

Le *sulfammonate de potasse* se dépose en longues aiguilles soyeuses, blanches, à peine solubles dans l'eau froide. Ce sel n'exerce pas d'action sur les réactifs colorés, il n'a pas de saveur, et ne présente aucun des caractères des sels formés par les acides du soufre et de l'azote.

Le sulfammonate de potasse peut se représenter par la formule : $7SO^3(SO^2, AzH^2), 4KO + 3HO$. L'acide sulfammonique pourrait donc être considéré comme une combinaison d'acide sulfurique avec la sulfamide : $(SO^2, AzH^2) + 7SO^3$.

L'analyse du *sulfammonate d'ammoniaque* a confirmé complétement la composition du sel de potasse. Le sulfammonate d'ammoniaque a pour formule $7SO^3 (SO^2, AzH^2) + 4 (AzH^3HO)$.

Ce sel se produit en faisant réagir l'acide sulfureux sur le nitrite d'ammoniaque. Il est blanc et beaucoup plus soluble dans l'eau froide que le sel de potasse.

On voit que les éléments de l'eau suffisent pour transformer le sulfammonate en sulfates acides et en sels ammoniacaux. Cette transformation s'effectue rapidement dans l'eau bouillante; l'eau froide agit d'une manière particulière.

En abandonnant pendant quelques heures des sulfammonates dans de l'eau froide, la liqueur devient fortement acide, contient un bisulfate en dissolution, et laisse déposer un nouveau sel qui présente la plus grande analogie avec le sulfammonate, et qui appartient à une nouvelle classe de sels, à laquelle M. Frémy donne le nom de *sulfamidates*.

Le *sulfamidate de potasse* se dépose après quelques heures en belles lames cristallines, d'une solution de sulfammonate de potasse chauffée d'abord de 60 à 70 degrés. L'eau mère est fortement acide, et retient en dissolution du bisulfate de potasse.

Ce sel, qui a pour formule $5SO^3 (SO^2AzH^2) 3KO$, ne diffère donc du sulfammonate de potasse que par un équivalent de bisulfate de potasse.

Quelques semaines après ce premier travail, M. Frémy a fait con-

naître de nouvelles expériences, desquelles il résulte que l'action de l'acide sulfureux sur la solution alcaline d'un azotite ne se borne pas à la production des sulfammonates. Deux nouvelles séries salines peuvent se former encore dans cette réaction.

Lorsqu'on examine avec soin toutes les phases de la réaction qui engendre les sels précédents, il arrive un moment où la liqueur alcaline devient comme gélatineuse, et laisse déposer un sel blanc qui ressemble au stéarate neutre de potasse. Ce composé ne présente aucun des caractères des sels formés par les acides de l'azote ou du soufre. Lorsqu'on le chauffe, il dégage des vapeurs rutilantes de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque. Il contient, suivant M. Frémy, un acide nouveau qu'il a nommé *acide sulfazoteux.*

Le *sulfazotite de potasse* est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, exerce sur les réactifs colorés une réaction fortement alcaline. Il se décompose brusquement par la chaleur, donne naissance à de l'acide sulfureux, de l'ammoniaque, des vapeurs rutilantes, et laisse un résidu de sulfate neutre de potasse; il dégage du deutoxyde d'azote sous l'influence des acides; il est oxydé rapidement par le chlore ou l'acide azotique.

Ce sel peut être représenté par la formule suivante:

$$2SO^3, 2SO^2, AzO^3, H^2O^2, + 3KO.$$

Lorsqu'on traite le sulfazotite de potasse par une nouvelle quantité d'acide sulfureux en présence d'un excès de potasse, on le transforme complétement en un autre sel qui contient un nouvel acide que M. Frémy nomme *sulfazotique.*

Cet acide, semblable au précédent, ne peut exister qu'en combinaison avec les bases; mais il forme des sels qui diffèrent entièrement des sulfazotites.

Le *sulfazotate de potasse* est soluble dans l'eau, et cristallise souvent en larges tables rhomboïdales; sa réaction est alcaline, et sa saveur légèrement caustique. Les acides sulfurique et chlorhydrique ne le décomposent pas; cette propriété le distingue du sulfazotite, qui est détruit par les acides.

Ce sel présente la composition suivante :

$$2SO^3, 3SO^2, AzO^3, H^2O^2, 3KO.$$

En rapprochant cette formule de celle du sulfazotite, on reconnaît que les deux sels ne diffèrent que par l'équivalent d'acide sul-

fureux ; on comprend alors que le sulfazotite se transforme en sulfazotate sous l'influence de l'acide sulfureux.

Enfin l'on obtient le sulfammonate de potasse en longues aiguilles en traitant par l'acide sulfureux le sulfazotate de potasse contenant un excès d'alcali. Ce sel, qui peut se représenter aussi par la formule $2SO^3$, $6SO^2$, AzO^3, H^2O^2, 4KO, ne diffère du sulfazotate de potasse que par de l'acide sulfureux et de la potasse (1).

En portant de l'azotite de potasse alcalin et de l'acide sulfureux, on obtient en résumé les quatre combinaisons suivantes :

$2SO^3$, $2SO^2$, AzO^3, $H^2O^2 + 3KO$ n° 1 sulfazotite;
$2SO^3$, $3SO^2$, AzO^3, $H^2O^2 + 3KO$ n° 2 sulfazotate;
$2SO^3$, $6SO^2$, AzO^3, $H^2O^2 + 4KO$ n° 3 sulfammonate;
$6SO^2$, AzO^3, $H^2O^2 + 3KO$ n° 4 sulfamidate.

11. — Note sur une combinaison nouvelle de soufre, de chlore et d'oxygène; par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 745).

En cherchant à produire un degré de chloruration du soufre supérieur à celui qui a été obtenu, M. Millon avait remarqué depuis plusieurs années la formation d'un produit cristallin qu'il supposa uniquement formé de soufre et de chlore.

Mais en reproduisant plusieurs fois cette combinaison, il finit par découvrir qu'elle ne se formait qu'autant que le chlore était légèrement humide et en grand excès. Dès ce moment, il soupçonna la présence de l'oxygène ; à l'aide d'une méthode de préparation particulière, il parvint à obtenir ce produit en quantité très-notable ; il en reprit alors l'analyse et y constata, outre une forte proportion d'oxygène, certaines propriétés qui intéressent au plus haut point la transformation isomérique des composés minéraux.

On obtient immédiatement ce composé nouveau en faisant tomber quelques gouttes de chlore de soufre dans un flacon séché imparfaitement et contenant du chlorure humecté par son passage dans un flacon de lavage. Une trop grande quantité d'humidité détruirait instantanément ce composé, ou bien en arrêterait la

(1) Nous ferons remarquer que cette formule diffère cependant par 3HO de celle qui représente le même composé dans la première partie de ce travail. Cette eau du sulfammonate de potasse est sans doute considérée par M. Frémy comme eau de cristallisation pouvant s'éliminer.

production. Mais dans les circonstances qui viennent d'être indiquées, le flacon ne tarde pas à se recouvrir de cristaux incolores transparents, qui se fixent sur les parois. On ne saurait toutefois détacher la combinaison étalée ainsi en couches minces que l'air humide détruit rapidement. Pour préparer la combinaison en quantité notable, de manière à la soumettre à des expériences suivies, on procède différemment.

On remplit un flacon de 4 ou 5 litres de chlore humide, puis on y introduit d'abord de 20 à 30 grammes de chlorure de soufre, déjà saturé de chlore, et ensuite 2 ou 3 grammes d'eau. On agite et l'on tient le flacon entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel marin durant quatre ou cinq heures. Il se fait un grand dégagement d'acide chlorhydrique; on remplit de nouveau le flacon de chlore humide, et on le reporte dans le mélange réfrigérant: on renouvelle cette série d'opérations jusqu'à ce que le chlorure de soufre se prenne en une masse cristalline abondante que baigne un excès de chlorure de soufre. Cette formation de cristaux disposés tantôt en aiguilles fines, tantôt en larges lames rhomboïdales, est ordinairement précédée d'un liquide jaunâtre, plus lourd que le chlorure de soufre, dont il se sépare à la manière d'une huile.

Lorsque les cristaux sont ainsi obtenus, on éprouve une extrême difficulté à les séparer du chlorure de soufre qui les souille. On n'y parvient qu'en faisant passer dans le flacon, durant dix à douze heures, un courant de chlore desséché sur l'acide sulfurique. En même temps que le chlore sec traverse le flacon, on volatilise les cristaux en les faisant passer, à l'aide de charbons incandescents, d'une paroi à l'autre. Malgré ce travail pénible, les cristaux retiennent toujours un ou deux centièmes de chlorure de soufre, que l'analyse y constate en proportion d'autant plus grande que le courant de chlore a été moins prolongé.

Il est à peu près impossible d'analyser ces cristaux immédiatement après leur production: ils sont, en effet, détruits avec une violence extrême qui les projette de tous côtés dès qu'ils viennent à toucher l'eau, ou l'alcool, ou les acides affaiblis. Mais M. Millon a mis à profit, pour déterminer leur composition, une propriété fort intéressante qui est la suivante: lorsque les cristaux ont été débarrassés de chlorure de soufre autant que possible, on les fait tomber dans un tube de verre bien sec, fermé à l'une de ses extrémités, et dont on effile promptement à la lampe l'extrémité ouverte; on voit, au bout

de deux ou trois mois, ces cristaux se ramollir, devenir pâteux, s'humecter, et au bout de sept à huit mois se convertir en un liquide extrêmement fluide, et d'une légère coloration jaune presque imperceptible lorsque le courant de chlore a été longtemps prolongé. Il ne s'est fait aucune absorption, aucun dédoublement du composé qu'il est impossible de faire repasser à l'état solide par l'application d'un froid de — 18 degrés. C'est donc une transformation isomérique qui se montre non-seulement par le changement des propriétés physiques, mais encore par le changement des propriétés chimiques. Ainsi, le liquide projeté dans l'eau ne fait plus entendre le bruit de fer rouge subitement éteint que produisent les cristaux ; il se laisse très-bien traiter par les acides affaiblis, par l'alcool et par l'eau, au fond de laquelle il se dépose paisiblement sous forme d'une huile qui, à la longue, se change complétement en acides sulfurique et sulfureux, et en acide chlorhydrique.

Cette transformation est tout à fait d'accord avec son analyse, qui conduit à le représenter comme une combinaison de soufre, de chlore et d'oxygène dans les proportions suivantes :

$$S^2O^3Cl^2.$$

C'est un composé différent, comme on le voit, de la combinaison chlorosulfurique découverte par M. Regnault, SO^2 Cl, et du liquide analysé par M. Henri Rose, et représenté dans sa composition par :

$$S^2O^5, Cl.$$

Quant à l'analyse de la combinaison que M. Millon décrit, et que l'on peut désigner sous le nom de composé *hypochlorosulfurique*, on comprend qu'elle n'offre aucune difficulté, du moment où elle porte sur la modification liquide. Il suffit, en effet, d'en remplir une ampoule pesée, que l'on casse dans un flacon contenant de l'acide nitrique nitreux. On modère la vivacité de la réaction en refroidissant le flacon ; on dose ensuite facilement le soufre à l'état de sulfate de baryte, et le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Les analyses offrent entre elles une concordance parfaite.

12. — Sur l'acide iodique libre et combiné; par M. E. MILLON (*Extrait des Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. IX, p. 400).

Ce Mémoire comprend trois parties bien distinctes; 1° la prépa-

ration de l'acide iodique ; 2° son état d'hydratation ; 3° la constitution des iodates.

Préparation. Dans un ballon de verre d'une capacité suffisante, on introduit les proportions suivantes :

Iode.	80 grammes (1)
Chlorate de potasse.	75
Acide nitrique. . . .	1
Eau.	400

On porte ensuite le ballon à l'ébullition, puis on le retire du feu dès que le chlore commence à se dégager abondamment.

La réaction curieuse qui s'opère entre ces différents corps a pour résultat une oxydation complète de l'iode converti en acide iodique. 500 grammes d'iode disparaissent ainsi en quelques instants. En employant les proportions indiquées plus haut, on fait dissoudre d'un autre côté 90 grammes de nitrate de baryte, ou bien son équivalent de chlorure, et cette solution est ajoutée au mélange de chlorate et d'iode dès que ce dernier a complétement disparu. On obtient bientôt un dépôt abondant d'iodate de baryte qui se rassemble et qu'on lave deux ou trois fois par décantation. Il serait inutile, pour des raisons qui se révèlent dans l'analyse de l'iodate, de pousser les lavages plus loin.

Lorsque l'iodate de baryte a été ainsi lavé, on le fait bouillir une demi-heure avec 40 grammes d'acide sulfurique additionné de 150 grammes d'eau. On filtre, on évapore, et l'acide cristallise par le refroidissement.

Les cristaux d'acide iodique retiennent toujours ainsi de très-petites quantités d'acide sulfurique qui doit être employé en léger excès

(1) L'iode est rarement pur, quand il est entièrement soluble dans l'alcool et volatil sans résidu ; il retient encore des quantités notables de fer. On reconnait très-bien ce métal en faisant bouillir quelque temps l'iode avec les acides nitrique ou chlorhydrique affaiblis ; mais on n'enlève point ainsi tout le fer, on n'y parvient qu'en traitant l'iode tenu en suspension dans quinze ou vingt fois son poids d'eau pure, par un courant rapide d'hydrogène sulfuré ; tout le fer se trouve dans le soufre déposé. Pour obtenir l'iode pur, on fait arriver du chlore en excès dans l'iodure de potassium dissous. Quand l'iode a été redissous par un excès de chlore, on verse cette liqueur dans une autre dissolution d'iodure de potassium contenant au moins trois fois plus d'iodure que la première ; l'iode se précipite ; il est ensuite recueilli, lavé et séché.

par rapport à l'équivalent d'iodate de baryte, sous peine de laisser une partie de ce sel indécomposée. Si le sulfate de baryte formé donnait encore un peu d'iode par l'addition d'une goutte d'acide sulfureux, il faudrait le faire bouillir de nouveau avec la liqueur acide ou bien avec une nouvelle quantité d'eau additionnée d'un peu d'acide sulfurique.

Pour obtenir l'acide parfaitement pur, il faut faire bouillir les cristaux redissous avec un peu d'iodate de baryte tenu en réserve ; mais alors l'acide iodique se trouve contenir un peu d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique, suivant que l'iodate a été précipité à l'aide du nitrate ou du chlorure barytique. Il faut alors évaporer l'acide iodique jusqu'à siccité, le pulvériser, et le chauffer pendant quelques heures tant qu'il répand des vapeurs blanches ; on doit éviter cependant de le décomposer. On le redissout ensuite et on le concentre de nouveau.

Ce qu'il y a de remarquable, c'est que l'acide iodique ainsi purifié ne cristallise plus : il offre des croûtes cristallines au lieu des cristaux nets et volumineux qu'il peut fournir au sein d'une liqueur acidulée par un acide minéral.

L'acide iodique se trouve ainsi au nombre des corps chez lesquels la pureté, loin de favoriser la cristallisation, la contrarie ; Sérullas s'était déjà aperçu de ce fait.

Hydratation de l'acide iodique. — L'acide iodique est hydraté; il offre même deux états d'hydratation fort distincts. Lorsque la dissolution de cet acide, amenée à une consistance sirupeuse, se refroidit par une température de + 10 degrés à + 35 degrés ; si l'acide est parfaitement pur, il laisse déposer une masse d'un blanc mat éclatant et d'une pesanteur extrême. Si la solution renfermait, au contraire, quelques traces d'un acide étranger, les cristaux peuvent prendre un volume considérable. Dans l'un et l'autre cas, l'acide iodique peut être abandonné sur une brique sèche, placée elle-même au-dessus d'une capsule pleine d'acide sulfurique, une cloche recouvrant le tout. Si la température ne dépasse pas + 15 degrés, l'acide iodique reste ainsi plusieurs jours sans changer de constitution.

L'acide en masse, d'un blanc mat, et l'acide cristallisé, introduits dans un tube de verre parfaitement sec, qui plonge lui-même dans un bain d'alliage, laissent perdre une quantité d'eau qui, dans quatre expériences, a varié de 5,17 à 5,87 pour 100.

Le calcul donne 5,13 pour 100, en supposant que l'acide iodique ait pour formule IO^5, HO. Cette perte d'eau se fait abondamment à + 100 degrés; mais elle n'est complète qu'à + 170 degrés. L'acide iodique résiste ensuite à une température supérieure au point d'ébullition du mercure. M. Gay-Lussac a sans doute fixé cette décomposition à + 200 degrés environ, parce qu'il est extrêmement difficile de tenir l'acide iodique à l'abri des poussières organiques dont la décomposition amène presque toujours une légère production d'iode, même avant la séparation complète de l'eau. C'est pour cette cause que toutes les analyses ont donné une proportion d'eau un peu supérieure à celle du calcul.

Si l'on examine ensuite de près la manière dont se fait la perte d'eau, on y reconnaît deux temps bien distincts. La première perte est complète à + 130 degrés; elle peut même se faire en quelques jours, par les fortes chaleurs de l'été, lorsque l'acide est exposé au-dessus de l'acide sulfurique et recouvert d'une cloche. La deuxième perte ne commence qu'à + 170 degrés; en se maintenant longtemps à ce degré, elle est complète.

Les pertes d'eau établissent d'une manière certaine que l'acide iodique peut être obtenu sous trois états :

1° En combinaison avec 1 équivalent d'eau. . . IO^5, HO.
2° En combinaison avec $\frac{1}{3}$ équivalent d'eau. . . IO^5, $\frac{1}{3}$HO.
3° Anhydre. . . . . IO^5.

L'action de l'alcool sur l'acide iodique est remarquable et diffère suivant ses trois états. L'acide à 1 équivalent d'eau est très-soluble dans l'alcool à 35 B, qui en dissout près de la moitié de son poids. L'acide anhydre est également assez soluble; mais l'acide à un tiers d'équivalent est presque insoluble. L'alcool bouillant en prend à peine quelques traces.

Lorsqu'on a dissous l'acide à 1 équivalent d'eau, ou bien l'acide anhydre dans l'alcool, si on ajoute de l'acide sulfurique goutte à goutte à la solution, de manière à ne pas trop échauffer la liqueur et qu'on fasse bouillir ensuite, on obtient bientôt un abondant dépôt d'acide iodique à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau. Ce passage de l'acide iodique à un état particulier d'hydratation, au milieu de circonstances qui sembleraient propres à donner un éther composé, paraît digne d'intérêt. On pourrait se demander en effet, si dans quelques-uns des cas où l'acide sulfurique facilite l'éthérification des

acides, de l'acide acétique, par exemple, il n'a pas aussi pour effet d'amener l'acide à un état particulier d'hydratation qui favoriserait l'éthérification.

On sait, d'un autre côté, toute l'influence qu'exerce la constitution hydrique d'un acide sur les effets qu'il produit au contact de l'alcool.

Quant à l'alcool absolu, il ne dissout l'acide iodique sous aucun état, et fait passer IO^5, HO à l'état d'acide à un tiers d'équivalent d'eau.

Ainsi les différences qui existent entre les trois états d'hydratation de l'acide iodique peuvent se résumer de la manière suivante :

1° IO^5, HO ou bien $3IO^5$, 3HO, soluble en toutes proportions dans l'eau, soluble dans l'alcool, perdant $\frac{2}{3}$ d'équivalent d'eau à une température de + 130 degrés, et à une température longtemps continuée de 30 à 40 degrés dans une atmosphère sèche.

2° IO^5, $\frac{1}{3}$HO ou bien $3IO^5$, HO, soluble dans l'eau qui le transforme aussitôt en IO^5, HO, mais insoluble dans l'alcool, et se produisant, soit par l'action d'une chaleur convenable, soit par l'action combinée de l'alcool et de l'acide sulfurique sur les deux autres formes de l'acide iodique, soit enfin par l'action de l'alcool absolu sur IO^5, HO.

3° IO^5, ou bien $3IO^5$, provenant des deux acides précédents, chauffés à 170 degrés ou au-dessus, se transformant par l'action de l'eau ou de l'alcool à 35 degrés B, en acide hydraté, IO^5, HO.

Iodate de potasse. — Iodate neutre. — L'iodate neutre s'obtient très-pur en neutralisant à froid l'acide iodique par la potasse, ou bien à chaud par le carbonate. Les premières et les dernières cristallisations offrent la même composition.

L'analyse a été faite par la perte d'oxygène; il reste, en effet, un iodure de potassium parfaitement neutre.

Le sel est anhydre.

L'iodate avait été introduit dans un tube rempli d'amiante, afin d'éviter tout entraînement de substance.

Première expérience, 22,46 pour 100 de perte en oxygène.
Deuxième expérience, 22,49.
Troisième expérience, 22,47.

Le calcul donne 22,48 en supposant IO^5, KO. L'analyse de l'io-

date d'argent a été faite avec le même soin, afin d'en tirer quelques inductions sur l'équivalent de l'iode.

Iodate d'argent. — L'iodate d'argent a été formé à l'aide du nitrate d'argent précipité, tantôt par l'acide iodique, tantôt par l'iodate de potasse.

Ce sel reste blanc, à moins qu'on ne l'expose à une très-vive lumière. Il retient fortement quelques millièmes d'eau d'interposition qu'on ne peut lui enlever qu'en le maintenant longtemps à une température de + 200 degrés, et le laissant refroidir ensuite au-dessus de l'acide sulfurique recouvert d'une cloche.

Perte d'oxygène : Première expérience, 17,05 pour 100.
Deuxième expérience, 17,03
Troisième expérience, 17,06

Le calcul donne 16,99, en supposant IO^5, AgO.

L'analyse des iodates de potasse et d'argent donne des résultats si rapprochés de ceux que fournit le calcul, en supposant l'équivalent de l'iode égal à 1579,5, qu'il ne paraît pas probable que cet équivalent puisse être changé.

Biiodate de potasse. — Ce sel a été découvert par Sérullas, qui n'a point fixé son état d'hydratation. Il s'obtient en neutralisant la potasse à l'aide d'une solution d'acide iodique contenu dans une burette graduée, et en doublant ensuite la quantité d'acide nécessaire pour amener la potasse à l'état de saturation. Les différents cristaux que l'on retire de la liqueur par des évaporations successives ont tous la même composition.

Ce sel contient 1 équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à + 130 degrés, et qui se trouve entièrement enlevé à + 150 degrés. Il a été impossible de distinguer plusieurs phases dans cette perte d'eau. Il se représente par IO^5, KO + IO^5, HO.

Le biiodate a été converti en iodure, et a fourni un résultat semblable.

Triiodate de potasse. — Ce sel, décrit par Sérullas, se prépare comme le biiodate, en ajoutant 1 équivalent d'acide de plus. Un excès d'acide ne change pas sa constitution. Ce sel éprouve une perte d'eau totale qui conduit à IO^5, KO + 2 IO^5, HO.

Cette perte d'eau ne commence qu'à + 170 degrés et ne peut être complète à cette température ; elle s'arrête pour reprendre à + 240 degrés.

La perte s'effectue visiblement par sixièmes; de sorte que le triiodate semble un composé de biiodate et d'acide iodique, dans lequel ce troisième équivalent d'acide passe seul à l'état d'acide à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau; en sorte que le triiodate de potasse, chauffé à $+240$ degrés, doit s'exprimer ainsi $2\,IO^5, KO + IO^5, \frac{1}{3}\,HO$.

Nous verrons cette fraction d'eau revenir encore d'une manière très-intéressante dans la constitution de quelques sels.

M. Millon a cherché à produire l'iodate de potasse avec excès de base et cristallisable indiqué par M. Gay-Lussac, mais il n'y a point réussi. Le mélange de 1 équivalent d'acide iodique et de 2 équivalents de potasse, fournit un sel qui, par l'action de la chaleur, éprouve une perte d'oxygène de 22,27 pour 100, et qui correspond à la perte de l'iodate neutre, qui est de 22,48.

En mettant la potasse en très-grand excès, il se sépare encore de l'iodate neutre; un sel ainsi formé a éprouvé une perte en oxygène de 22,34. En supposant un iodate bibasique, la perte d'oxygène n'eût été que de 18,41 pour 100.

M. Millon a joint à cet examen des iodates de potasse deux sels qui ont été découverts par Sérullas, mais dont il a omis de déterminer l'hydratation; à part cette omission, les formules données par Sérullas sont exactes.

La première de ces combinaisons a pour formule

$$SO^3, KO + IO^5, HO.$$

Sérullas avait préféré la représenter par une combinaison de bisulfate et de biiodate; on ne soupçonnait pas encore les combinaisons salines de deux acides différents surajoutés.

Lorsqu'on chauffe cette combinaison à une température suffisamment élevée, elle laisse un résidu de sulfate neutre sans la moindre trace d'iodure; la première perte d'eau représente assez exactement les deux tiers de l'eau d'hydratation; le dernier tiers ne peut s'enlever sans que la décomposition du sel commence. L'acide iodique paraît conserver encore, dans son état d'hydratation, la même disposition moléculaire. C'est absolument ainsi que, dans les sels de M. Péligot, 2 équivalents d'acide chromique s'ajoutent au chlorure de potassium.

M. Jacquelain a découvert deux combinaisons non moins intéressantes, et qui semblent encore du même ordre (*Annales de Chimie*

et de Physique, t. LXX, p. 319) : la première, composée d'acide nitrique et de bisulfate de potasse anhydre, a pour formule :

$$AzO^5, HO + 2SO^3, KO;$$

dans la seconde, l'acide nitrique est remplacé par l'acide phosphorique et le sel a pour formule $PhO^5, 3HO + 2SO^3, KO$.

Le second sel de Sérullas est formé de biiodate de potasse et de chlorure de potassium ; il a pour formule :

$$ClK + IO^5, HO, IO^5, KO;$$

on n'en peut séparer l'eau sans entraîner en même temps du chlorure d'iode. Cette décomposition s'opère vers + 260 degrés.

Cette constitution curieuse de plusieurs sels de potasse mérite d'être prise en considération : elle montre jusqu'à quel point peut s'étendre la variété des arrangements moléculaires; elle s'écarte surtout de l'idée simple qu'on s'était faite de la constitution saline dans laquelle on est toujours tenté de placer une base en regard d'un acide qui se trouve en proportion d'équivalent simple ou multiple. M. Millon croit qu'on aurait tort de rechercher dans de semblables dispositions le remplacement exact d'un acide par un autre acide, ou bien d'une base par un sel; de rechercher, en un mot, des correspondances analogues à celles que M. Graham s'est efforcé d'établir pour plusieurs combinaisons salines.

La composition des chromates, des sulfates et surtout des iodates de potasse démontre qu'un sel constitué par un acide peut prendre un second ou un troisième équivalent du même acide dans des états très-variables; anhydre, hydraté et même à différents degrés d'hydratation.

La composition de l'iodosulfate de Sérullas, des sels de M. Péligot et de ceux de M. Jacquelin, démontre qu'un acide de nature ou de composition très-variable peut s'ajouter aux différents groupements qui constituent les sels de potasse.

Le chloroiodate de Sérullas offre une troisième variété dans ces modes particuliers d'association.

Les modes qui sont connus ne sont probablement pas les seuls qui puissent se produire. Des recherches faites dans ce sens en feront immanquablement découvrir de nouveaux. Faut-il en conclure que ces arrangements moléculaires sont infiniment variables, et que

ceux qui s'appliqueront à la potasse pourront s'étendre à toutes les bases ? M. Millon ne le pense pas. Chaque base minérale paraît posséder certaines dispositions à contracter des arrangements particuliers qu'on ne s'est point encore efforcé de définir, et qui constitueraient cependant son histoire essentielle. Parmi ces dispositions, quelques-unes pourront s'étendre à d'autres bases; ce sont les dispositions de cette nature que M. Graham a cherché à mettre en évidence dans ses recherches sur l'hydratation des sels; mais les dispositions spéciales qui appartiennent en propre à chaque base, semblent lui avoir complétement échappé.

Ce point de vue que M. Millon croit nouveau, frappe dans l'examen des iodates, parce que dans ces sels l'influence de l'acide paraît s'effacer entièrement. On peut y saisir la constitution de la base avec toute sa délicatesse et toute sa mobilité, tandis que dans les sels examinés par M. Graham, l'acide exerce une prédominance qui régit et fixe invariablement le groupement des molécules.

Iodate de chaux. — Ce sel a été obtenu par le mélange tantôt du chlorure, tantôt du nitrate calcique avec l'acide iodique. Sa précipitation n'est pas immédiate, mais elle ne tarde pas à se faire sous forme de petits cristaux très-brillants et très-abondants. L'iodate de chaux est d'ailleurs assez soluble pour se déposer d'une solution bouillante.

Ce sel est hydraté, les cristaux se mouillent assez facilement, et retiennent une petite quantité d'eau d'interposition lorsqu'on les sèche entre des feuilles de papier joseph. Ils sont efflorescents dans une atmosphère sèche, mais n'abandonnent leur eau qu'avec une extrême lenteur; à + 60 degrés cette perte est très-sensible, mais très-lente encore; à + 100 degrés elle est rapide, mais elle n'est pas complète; l'iodate de chaux retient une dernière fraction d'eau qu'il ne perd qu'à + 190 degrés très-lentement, mais complétement.

Les analyses établissent :

1° Que l'iodate de chaux a pour formule : IO^5, CaO ;

2° Que l'iodate cristallise dans une solution neutre ou bien se précipite dans une liqueur acide avec 6 équivalents d'eau, toujours à l'état neutre :

$$IO^5, CaO + 6HO ;$$

3° Que l'iodate conserve 1 équivalent d'eau jusqu'à + 196 degrés, et se représente ainsi par :

$$IO^5, CaO, HO.$$

Si maintenant l'on examine la constitution de plusieurs sels de chaux, on y trouve cet équivalent d'eau avec une persistance remarquable. Ainsi le chlorure de calcium contient 6 équivalents d'eau, dont 4 se perdent dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique ; or, si l'on suppose un instant que CaO, HO constitue un groupement unique, une seule base, on trouvera que la combinaison de cette base avec l'acide chlorhydrique devra se représenter par :

$$CaO, HO + HCl = CaCl + 2HO.$$

On comprend que, dans une disposition semblable, l'acide chlorhydrique se sépare facilement de la chaux, malgré la grande affinité du chlore pour le calcium. Ce chlorhydrate de chaux hydratée se représente dans l'oxychlorure de calcium. Ce composé, d'une constitution bien déterminée, a pour formule :

$$CaCl + 3CaO + 5HO.$$

Ce qui se traduit très-bien par :

CaO, HO, ClH + 3CaO, HO chlorhydrate quadribasique.

L'eau se trouve justement dans la proportion nécessaire pour arriver à cette interprétation.

On retrouve encore ce même groupement dans le citrate de chaux qui correspond à l'acide citrique :

$$\overline{Ci}, 3HO + HO.$$

Il contient 4 équivalents d'eau pour 3 équivalents de base, c'est-à-dire :

$$\overline{Ci}, 3CaO, HO + HO.$$

Il n'est pas inutile de rappeler la solubilité de la chaux plus grande dans l'eau froide que dans l'eau chaude.

Enfin, si l'on rapproche de tous ces faits l'isomorphisme bien constaté de la soude avec la chaux, plus 1 équivalent d'eau de NaO avec CaO, HO; si l'on rapproche encore les propriétés si différentes du sulfate de chaux hydraté et du même sel anhydre, on sera bien tenté de croire qu'il existe deux groupements bien distincts qui contiennent tous les deux du calcium, et qui jouent le rôle de base, mais qui constituent des bases très-différentes, dont l'une a pour formule CaO, et l'autre CaO, HO.

Il ne résulte pas de l'existence de ces deux bases qu'un même acide doive nécessairement former des sels avec l'une et l'autre. On comprend très-bien que, dans les limites où l'expérience et l'observation se trouvent retenues, un acide se combine de préférence avec l'une d'elles et ne puisse pas se combiner avec l'autre.

Iodate de baryte. — On n'obtient ce sel à l'état de pureté qu'en versant la baryte caustique dans de l'acide iodique en grand excès, et en faisant bouillir ensuite. L'iodate se précipite sous forme d'une poudre blanche, qui est d'un aspect cristallin, quand on l'examine au microscope. Le sel doit ensuite être lavé à l'eau chaude jusqu'à ce que celle-ci cesse d'être acide.

Le sel qu'on obtient ainsi contient de l'eau qu'il perd à + 130 degrés; l'iodate de baryte a pour formule :

$$IO^5, BaO, HO.$$

Lorsqu'on n'a pas le soin de faire bouillir l'iodate de baryte en présence d'un excès d'acide iodique, le précipité retient opiniâtrément de $1\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 de baryte, qui ne tarde pas à se carbonater, et que l'on ne peut enlever par les acides. Il se produit une fixation analogue lorsqu'on précipite le nitrate ou le chlorure barytique par l'acide iodique, même en grand excès. Que l'on fasse bouillir le mélange et qu'on lave ensuite l'iodate précipité à l'eau chaude, c'est en vain; on ne parvient point à séparer le sel qui s'y trouve fixé; on peut pousser le lavage jusqu'à réduction du précipité au quart de son volume primitif par la dissolution insensible de l'iodate, sans que le quart restant ait perdu le nitrate ou le chlorure qui s'y sont incrustés.

M. Mitscherlich a observé un fait analogue dans la précipitation du sulfate de baryte par le nitrate de cette base; l'on sait également que quand on ajoute un grand excès d'ammoniaque au sulfate de magnésie, il se précipite un hydrate grenu qui contient 1,6 pour

100 d'acide sulfurique dont on ne peut le débarrasser par le lavage. Indépendamment de l'intérêt théorique des faits de cette nature, on comprend toute l'importance qu'ils prennent dans les recherches analytiques.

Avant d'arriver à la préparation bien simple qui a été donnée pour obtenir l'iodate de baryte pur, M. Millon a varié infiniment le mode de précipitation ; il a fait aussi un grand nombre d'analyses qui toutes ont fourni de 1 $\frac{1}{2}$ à 2 pour 100 de baryte en excès, de sorte que le fait de la fixation insolite de certaines substances solubles dans des proportions anormales paraît hors de doute ; dans tous les cas, l'iodate de baryte était sous une forme cristalline bien distincte. C'est à la suite de ces analyses que M. Millon a reconnu la source des acides nitrique et chlorhydrique contenus dans l'acide iodique préparé par l'iodate de baryte.

Quant à la constitution de l'iodate de baryte, elle se trouve en rapport avec plusieurs sels de cette base ; ainsi, l'oxalate et l'acétate de baryte renferment aussi 1 équivalent d'eau. Le chlorate de la même base fournit de beaux cristaux contenant également 1 équivalent d'eau. Le tartrate, qui a pour formule T + 2BaO, contient 2 équivalents d'eau ; le chlorure en contient 2 pour 1 seul équivalent de barium ; mais ceux-ci doivent se disposer comme dans le chlorure de calcium, et forment ainsi un chlorhydrate de BaO, HO :

$$BaO + 2HO = BaO,\ HO + ClH.$$

Iodate de strontiane. — Ce sel n'offre aucune particularité ; il se précipite très-pur en ajoutant l'acide iodique aux sels solubles de strontiane.

Il contient 1 équivalent d'eau qu'il perd au-dessus de + 100 degrés. Ainsi cet iodate a pour formule :

$$IO^5,\ StO,\ HO.$$

Iodate de soude. — Ce sel s'obtient comme l'iodate neutre de potasse. C'est le plus soluble des iodates. De 0 à 40 degrés, il peut contenir des quantités d'eau qui varient de 43 à 8 pour 100 ; ces deux états constituent deux termes extrêmes avec un grand nombre d'hydrates intermédiaires.

Le sel qui se dépose d'une solution bouillante, ou même d'une solution maintenue à + 70 degrés, est anhydre.

Tous les hydrates de ce sel maintenus au-dessus de l'acide sul-

furique, perdent leur eau jusqu'à ce qu'ils soient réduits à ne plus contenir que 8 pour 100, ce qui correspond à 2 équivalents.

L'iodate de soude, qu'on laisse d'abord cristalliser à + 10 degrés et dont on maintient ensuite les eaux mères à la température de 0 degré, donne une cristallisation abondante ; les cristaux placés quelques instants sur une feuille de papier joseph, et recouverts durant ce temps par une cloche humide qui plonge dans de l'eau maintenue à 0 degré, ont donné en eau :

Première expérience......	42,15 pour 100.
Deuxième expérience......	42,07.
Troisième expérience......	40,62.

Le calcul donne 42,15 pour IO^5, NaO + 16HO. En analysant d'heure en heure le produit précédent conservé dans les mêmes conditions, on voit qu'il perd toujours de l'eau jusqu'à ce qu'il arrive à n'en plus contenir que 35 pour 100.

Ainsi on obtient successivement :

38,27 pour 100.
37,30.

Puis enfin :

35,54.
35,65.

Ce dernier état d'hydratation correspond à :

IO^5, NaO, 12HO.

Le calcul donne 35,36. Lorsqu'on laisse monter la température à + 10, + 15 degrés, les cristaux précédents perdent encore de l'eau et se trouvent, après avoir passé quelques jours dans cette atmosphère humide non renouvelée, en contenir pour 100.

Première expérience.......	31,51.
Seconde expérience.......	31,44.

Ce qui correspond à IO^5, NaO, + 10HO. Le calcul donne 31,29. On tombe assez souvent sur l'iodate de soude à 10 et 12 équivalents d'eau, en faisant cristalliser la solution à + 6, + 8 + 10 degrés.

Si l'on fait cristalliser le sel à partir de + 20 degrés, l'hydratation varie suivant le degré de concentration et la rapidité avec laquelle se déposent les cristaux. Ainsi les premiers cristaux consistent ordinairement en octaèdres très-volumineux; c'est un iodate qui contient 6 équivalents d'eau.

Mais la même solution qui avait fourni les cristaux précédents, donne ensuite des cristaux aiguillés, dans lesquels on ne trouve plus que 4 équivalents d'eau. Enfin dans la même solution se formèrent, en dernier lieu, des houppes cristallines très-distinctes des cristaux précédents et qui se trouvèrent ne plus contenir que 8 pour 100.

On se trouve ainsi ramené à l'iodate de soude à 2 équivalents résultant de tous les hydrates précédents conservés dans une atmosphère sèche.

Si ces différents sels ont des solubilités différentes, ce qui est présumable, la solubilité de l'iodate de soude devra se représenter de 0 à + 40 degrés par une ligne très-flexueuse.

Il est à remarquer que l'iodate de soude présente, au plus haut degré, l'hydratation particulière qui appartient déjà au plus grand nombre des sels de soude. Il paraît l'emporter sur tous les autres par la variété et la mobilité de ce caractère.

M. Millon a échoué dans la préparation de l'iodate basique indiqué par M. Gay-Lussac, aussi bien que dans celle de l'iodate de potasse basique.

Un iodate de soude, cristallisé en présence d'un excès de soude, a donné, après sa conversion en sulfate, les mêmes nombres que l'iodate neutre. Cet iodate avait été préalablement déshydraté et avait fourni 8,90 d'eau : c'était, par conséquent, un iodate neutre à 2 équivalents d'eau.

L'acide iodique forme, avec la soude, des sels acides extrêmement solubles, mais qui se prennent en masses blanches, presque gommeuses, dont l'analyse n'a fourni aucun résultat assez net pour être enregistré.

Iodate de magnésie. — L'acide iodique ne précipite pas la solution concentrée des sels de magnésie. Si l'on traite la magnésie calcinée ou le carbonate de magnésie par l'acide iodique, on la dissout, et par le refroidissement et la concentration des liqueurs, on obtient une cristallisation abondante d'iodate de magnésie.

Ce sel ne peut être ni acide ni alcalin; il contient de l'eau qu'il

ne perd pas au-dessus de l'acide sulfurique, mais qu'une chaleur suffisante lui enlève entièrement.

L'iodate de magnésie est un sel neutre qui a pour formule :

$$IO^5, MgO, 4HO;$$

mais les quatre équivalents d'eau ne se séparent pas en même temps.

De 100 à 150 degrés, la presque totalité de l'eau s'échappe, mais il reste une fraction très-faible qui ne s'enlève qu'à + 210 degrés. Deux tubes furent inutilement maintenus pendant huit heures à une température qui varia de 150 à 170 degrés, l'iodate qu'ils contenaient conserva cette dernière partie d'eau sans la moindre soustraction. La perte fut égale dans les deux expériences lorsqu'on éleva la température à + 220 degrés; sur les 4 équivalents d'eau il s'en échappe $3\frac{5}{6}$ équivalents, et le dernier sixième ne part qu'à une température beaucoup plus haute.

C'est aussi un sixième d'équivalent d'eau que retient le triiodate de potasse ; en sorte que l'iodate de magnésie qui a supporté une chaleur supérieure à + 170 degrés, se comporte comme s'il avait passé à l'état de triiodate, comme si 3 équivalents de magnésie s'étaient superposés pour constituer un nouvel oxyde différent du premier. L'eau se fractionne de la même façon, et la dernière fraction se perd dans les deux cas, à une température bien voisine à + 240 degrés, dans le triiodate de potasse, à + 200 degrés dans l'iodate de magnésie modifié par la chaleur.

Si l'on examine ensuite l'iodate de magnésie ainsi modifié, on trouve que, de très-soluble qu'il était lorsqu'il contenait son eau d'hydratation, il est devenu d'une insolubilité complète. 1 gramme d'iodate de magnésie chauffé à + 250 degrés fut mis en ébullition durant deux jours dans 500 grammes d'eau distillée, renouvelée à mesure qu'elle s'évaporait, sans qu'au bout de ce temps la dissolution se fût entièrement opérée. On est bien tenté d'admettre, en présence de ces faits, que l'oxyde de magnésium peut, aussi bien que l'oxyde de calcium, offrir des groupements très-différents ; que dans l'eau cet oxyde est uni à 4 équivalents d'eau et constitue ainsi un oxyde analogue à l'oxyde hydraté de calcium, tandis que l'autre offre une superposition de plusieurs équivalents de l'oxyde anhydre. Ce point de vue trouve sa confirmation dans plusieurs sels de magnésie. Ainsi, le molybdate contient 4 équivalents d'eau; il en est de même du tartrate.

Les carbonates de magnésie, d'une constitution si singulière, s'expliquent très-bien par l'intervention de ces deux modes de groupement; et quant aux 3 équivalents de magnésie anhydre réunis en un seul, ils paraissent en accord avec les données minéralogiques les mieux établies.

Iodates de cuivre. — Les difficultés de toute nature rencontrées dans l'analyse de l'iodate de cuivre sous les nombreuses formes qu'il présente, font comprendre que M. Graham ait dit, au sujet des oxalates du même métal, qu'après les avoir particulièrement examinés, ils lui offrirent tant d'anomalie qu'il n'en put tirer aucune conclusion. Ce sont des composés vraiment protéiformes, mais qui manifestent au plus haut degré les ressources de la chimie minérale pour arriver, aussi bien que la chimie organique, à une très-grande variété de résultats dans l'emploi des mêmes éléments.

Première forme de l'iodate de cuivre. — Lorsqu'on verse l'acide iodique dans les sels de cuivre, nitrate ou sulfate, il se fait un précipité blanc bleuâtre très-volumineux qui se redissout assez facilement quand on agite la liqueur ou bien quand on verse une grande quantité d'eau sur le précipité formé. Mais si l'on attend quelques instants, ou si l'on chauffe la liqueur, ce précipité ne tarde pas à changer d'aspect; il devient compacte, grenu, prend une teinte plus foncée et se trouve tout à fait insoluble. La liqueur qui a formé le premier précipité ne tarde pas non plus à se troubler et à laisser déposer un iodate grenu et insoluble.

Si le précipité soluble a été rapidement exprimé entre des feuilles de papier joseph, il conserve pendant quelque temps son premier aspect; mais bientôt il acquiert une teinte différente, devient dur et grenu, et si on l'a laissé sur le papier joseph, il s'humecte fortement, quoiqu'il ait été bien exprimé auparavant; il est alors tout à fait insoluble.

L'iodate de cuivre, soluble, d'une existence éphémère, est sans doute un iodate plus hydraté que celui qui en dérive, et qu'on peut laver, dessécher et analyser sans peine.

M. Millon a cherché si l'on trouvait un oxyde correspondant à cet iodate; il a reconnu que l'oxyde de cuivre, précipité par la potasse à la température de la glace fondante, et lavé ensuite avec de l'eau toujours refroidie à 0 degré, se dissolvait très-bien dans l'acide iodique maintenu à une basse température; mais en très-peu de

temps la dissolution se trouble, surtout si elle reprend la température ambiante, et bientôt elle laisse déposer l'iodate insoluble.

Ce premier état de l'iodate de cuivre, bien qu'il soit insaisissable, paraît assez bien caractérisé pour qu'on puisse en rapprocher quelques cas analogues.

On sait qu'il existe un assez grand nombre de précipités qui ne se forment qu'avec lenteur; il est très-probable que dans ces circonstances on se trouve sur la limite de deux sels différents qui peuvent être fournis par le même oxyde sous deux états également différents; la quantité d'eau peut amener cette différence dans les états de l'oxyde, mais l'oxyde peut encore affecter des états très-divers, et les faire passer dans la constitution des sels sans que l'hydratation intervienne.

Deuxième forme de l'iodate de cuivre. — Lorsqu'on verse le nitrate ou le sulfate de cuivre dans l'acide iodique, on obtient presque instantanément la modification insoluble; cet iodate insoluble est d'un bleu clair quand il est pur. Si le sel de cuivre contient du fer, sa couleur est verte.

Cet iodate s'obtient pur en traitant le carbonate de cuivre ou l'oxyde de cuivre obtenu à une température de + 15 à 20 degrés, et tout récemment préparé par une solution d'acide iodique en excès. Il est encore pur lorsqu'on verse le nitrate ou le sulfate de cuivre dans l'acide iodique; mais si l'on fait l'inverse, l'iodate retient fortement soit du sulfate, soit du nitrate de cuivre interposé.

L'iodate de cuivre ainsi préparé contient 1 équivalent d'eau qui ne se sépare du sel qu'à une température de + 240 degrés.

Ainsi, l'iodate de cuivre insoluble obtenu dans les circonstances indiquées, a pour formule :

$$IO^5, CuO, HO.$$

La quantité d'acide sulfurique retenu par l'iodate formé en versant l'acide iodique dans le sulfate, a été déterminée dans deux expériences; elle correspond à 2,5 pour 100 de sulfate de cuivre. On arrive très-bien à déterminer l'acide sulfurique mêlé à une grande proportion d'iodate de cuivre en détruisant complétement celui-ci, d'abord avec l'acide chlorhydrique concentré, puis avec le zinc métallique qu'on ajoute après qu'il s'est fait un grand dégagement de chlore. On doit, en ajoutant le zinc, étendre la liqueur

d'une assez grande quantité d'eau. On précipite ensuite l'acide sulfurique à l'aide du nitrate de baryte.

Quant au nitrate de cuivre, M. Millon s'est contenté de constater la présence de l'acide nitrique dans l'eau qui se sépare de + 230 à + 240 degrés.

Il a, en outre, analysé ces différents iodates, afin de savoir s'ils ne constituaient pas des sels doubles ; mais la proportion d'oxyde et d'acide iodique ne permet pas d'admettre cette supposition. Les iodates sulfatés et nitratés constituent autant de variétés de la seconde forme de l'iodate de cuivre. Ils viennent augmenter les exemples d'interposition insolite sur lesquels M. Millon a insisté au sujet de l'iodate de baryte.

Troisième forme de l'iodate de cuivre. — Lorsque l'oxyde de cuivre préparé à la température de + 15 degrés à + 20 degrés a supporté des lavages trop prolongés, lorsqu'il est préparé depuis quinze à vingt heures, ou bien encore lorsqu'il a été tenu quelque temps en ébullition avec l'eau, et est devenu tout à fait noir, l'acide iodique le transforme en une poudre d'un gris olivâtre. Une ébullition de plusieurs heures ne fait pas disparaître cette teinte que l'on serait tenté d'attribuer à de l'oxyde interposé, résistant à l'action de l'acide iodique ; mais il n'en est rien, dès le premier contact, l'oxyde a pris la quantité d'acide avec laquelle il doit se combiner ; c'est un iodate d'une constitution particulière qui s'est formé.

Cet iodate perd son eau à une température un peu plus haute que l'iodate précédent. Cette déshydratation fut faite plusieurs fois d'une manière parallèle. Le précédent IO^5, CuO, HO est toujours entièrement déshydraté avant que celui-ci ait commencé à donner son eau ; il ne la fournit, en effet, que de + 270 à 280 degrés, environ 40 degrés au-dessus du point de décomposition du précédent.

Cette quantité d'eau est également plus faible, elle a été trouvée de

Première expérience	3,27
Deuxième expérience. . . .	3,37
Troisième expérience. . . .	3,33
Quatrième expérience. . . .	3,19.

Le calcul donne 2,83 pour $\frac{2}{3}$ combinés à IO^5, CuO. Comme dans toutes ces déterminations d'eau, il est impossible d'éviter la présence de quelques traces de matières organiques qui amènent la décomposition d'une petite quantité d'acide, il en résulte que l'ex-

périence donne toujours une proportion d'eau trop forte de trois à quatre millièmes. Ce fait s'est présenté d'une manière constante dans les déterminations d'eau à une température un peu haute lorsque cette perte n'était pas fractionnée ; car, dans ce dernier cas, la première perte se trouvait seule un peu trop forte.

Quant à la détermination des autres éléments, elle a été faite par le dosage du cuivre. L'iodate anhydre a donné :

Première expérience.	19,32 en oxyde.
Seconde expérience	19,27
Calcul.	19,22
L'iodate hydraté a donné	18,88
Calcul.	18,70

S'il s'agit d'interpréter l'iodate IO^5, CuO, $\frac{2}{3}$HO, nous croyons qu'il faut l'envisager comme un iodate acide semblable au triiodate de potasse, et le représenter par IO^5, 3CuO, $+ 2IO^5$, HO ; nous considérons qu'ici 3 équivalents d'oxyde de cuivre se superposent exactement comme dans l'iodate de magnésie, et que ces 3 équivalents ainsi groupés forment un oxyde bien différent. On pourrait appuyer ce point de vue sur les divers sels de cuivre dont la composition a été le mieux déterminée ; mais une semblable discussion exigerait trop de développements, et ne peut se faire que dans un nouvel examen des sels de cuivre. On peut en dire autant de la forme suivante, que M. Millon a eu lieu d'observer dans l'iodate de cuivre.

Quatrième forme de l'iodate de cuivre. — En prenant l'oxyde de cuivre calciné au rouge durant plusieurs heures et en le laissant quelques instants au contact d'une solution d'acide iodique, on ne voit point l'oxyde changer d'aspect ; mais si l'on jette le tout sur un filtre, et qu'on lave jusqu'à ce que les eaux de lavage perdent toute réaction acide, on trouve que cette poudre noire peut perdre 70 pour 100 de son poids en iode et en oxygène. En un mot, quelques instants de contact ont suffi pour convertir l'oxyde de cuivre en iodate sans qu'aucun changement physique appréciable au premier abord soit venu indiquer la réaction. Cet iodate noir rappelle d'une manière très-remarquable les sels bruns fournis par l'oxyde de cuivre et rencontrés soit dans le règne minéral, soit parmi les produits artificiels.

Ce quatrième iodate se distingue encore des trois premiers par sa

constitution ; il perd son eau à + 270 degrés ou + 280 degrés, mais il en contient moins que tous les autres.

Première expérience.	2,58 d'eau pour 100.
Seconde expérience.	2,61.

Pour la proportion d'oxyde de cuivre, il s'en éloigne davantage encore.

Première expérience.	27,70
Deuxième expérience.	30,80
Troisième expérience.	31,22.

Les deux derniers proviennent d'un iodate préparé à froid : le premier avait été échauffé au contact d'une solution d'acide iodique. Si l'on faisait bouillir quelques instants, l'iodate noir se convertirait en iodate gris de la troisième forme :

$$IO^5, 3CuO + 2IO^5, HO.$$

La quantité d'eau perdue par l'iodate de cuivre noir et la proportion d'oxyde contenue forcent d'admettre une quantité relative d'oxyde, double de celle que renferme le sel précédent; de sorte que celui-ci aurait pour formule :

$$IO^5, 6CuO + 2IO^5, HO.$$

Le calcul donne en effet :

En oxyde.	31,49
En eau.	2,38.

Ce serait encore un sel à 3 équivalents d'acide et un seul équivalent de base ; mais cette base contiendrait 6 équivalents d'oxyde de cuivre superposés et contractés en un seul équivalent d'un oxyde tout différent.

La formation de ce dernier iodate fait soupçonner l'existence d'un grand nombre de sels méconnus jusqu'ici et qui seraient formés par les oxydes calcinés. On a conclu qu'il n'y avait pas combinaison, parce que l'oxyde ne changeait pas d'aspect : l'iodate de cuivre montre qu'il faut aller plus loin dans l'examen.

Parmi les iodates, quelques-uns ne sont pas abordables. L'iodate

d'ammoniaque neutre n'a qu'une existence éphémère ; il éprouve une perte incessante d'ammoniaque qui le rend vraiment insaisissable, et les iodates acides de la même base fulminent avec violence à une température de + 170 degrés avant d'éprouver aucune perte d'eau. L'iodate de fer se décompose à la température ordinaire en se peroxydant. Quant aux autres, M. Millon n'a pas tardé à s'apercevoir que leur histoire se liait avec tant d'intimité à l'histoire de chaque base qu'elle en devenait réellement inséparable ; il ne pouvait, dans un seul travail, aborder une aussi grande variété de questions. Mais la constitution des iodates qui ont été passés en revue suffit pour provoquer un examen nouveau du rôle qu'on doit désormais assigner à plusieurs bases.

Une même base peut recevoir des modifications aussi profondes que celles qui ont été assignées à un même acide par M. Graham ; ces modifications passent dans toutes les associations que la base contracte, et l'on reconnaîtra sans doute bientôt que l'oxygène et un métal, tout en demeurant unis dans les mêmes proportions, peuvent constituer des groupements assez différents pour que l'un soit éloigné de l'autre autant que l'oxyde de cuivre l'a été jusqu'ici de l'oxyde de plomb.

Ces variations moléculeuses des bases ne sont pas compatibles avec la constitution des sels, telle qu'elle semblait réglée depuis les belles recherches de M. Graham : les iodates se trouvent manifestement soustraits à ce régime imposant de l'acide, dont les différents hydrates devaient fonder toute la série saline. Peut-être cette différence se conservera-t-elle pour quelques groupes restreints ; mais, dans le plus grand nombre des cas, les différents acides affecteront simplement une préférence pour tel ou tel arrangement de la base, et le plus souvent sans doute en subiront tous les arrangements.

13. — Action de l'acide nitrique sur l'iode; par M. E. Millon (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XII, p. 330).

L'oxydation de l'iode par l'acide nitrique a donné lieu à des recherches très-nombreuses qui offrent trop peu d'intérêt pour qu'il soit nécessaire de les analyser. Ces recherches avaient surtout pour objet de conduire à une préparation expéditive de l'acide iodique. Avant de donner la préférence à une méthode de préparation toute différente, M. Millon a dû examiner avec soin l'action oxydante de

l'acide nitrique sur l'iode. L'état de pureté de l'acide nitrique et la détermination exacte de son état d'hydratation, ont permis, en abandonnant ce réactif comme moyen de préparer l'acide iodique, de saisir assez nettement toutes les phases de son action et d'y découvrir quelques faits nouveaux, entre autres l'existence d'une combinaison nouvelle d'iode et d'oxygène qui se représente par IO^4. L'existence de cette dernière combinaison donne une extension intéressante à l'histoire de l'iode ; elle est, en outre, devenue un guide très-précieux dans l'étude de produits tout nouveaux qui se rattachent tant à l'acide iodique qu'à l'acide hypoiodique, et dont la constitution singulière apporte des faits importants pour l'appréciation des tendances les plus générales de l'affinité chimique.

L'action de l'acide nitrique sur l'iode varie avec l'hydratation de l'acide :

1° L'acide nitrique qui renferme 4 équivalents d'eau, ainsi que celui qui est plus hydraté, n'oxyde pas l'iode. L'iode s'y dissout par la chaleur, produit une coloration violette, et se dépose par le refroidissement sans former de l'acide iodique. Ce refus d'oxydation s'explique par un phénomène intéressant que présente l'acide nitrique ainsi hydraté au contact de l'acide iodique lui-même. L'acide iodique s'y dissout sans aucune réaction apparente ; mais si l'on fait passer quelques bulles de deutoxyde d'azote dans cette dissolution, l'acide nitreux qui se forme réduit bientôt l'acide iodique et le sépare de l'iode. L'iode ne pourrait s'oxyder aux dépens de l'acide nitrique affaibli qu'en produisant un composé nitreux ; mais ce dernier réduisant l'acide iodique, l'iode se trouve, au sein de l'acide nitrique affaibli, entre deux forces contraires et sans doute égales, qui amènent l'inertie.

2° Lorsque l'acide nitrique contient de 2 à 3 équivalents d'eau, il oxyde l'iode à l'aide de la chaleur. Les produits nitreux qui prennent alors naissance n'attaquent plus l'acide iodique, et celui-ci se forme tant que la concentration de l'acide est suffisante. L'acide iodique cristallise, par le repos des liqueurs, en petits mamelons blancs qui retiennent toujours $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau, quelles que soient la quantité et la concentration de l'acide nitrique. C'est la modification de l'acide iodique à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau, insoluble dans l'alcool, $3IO^5 + HO$. L'acide iodique ainsi obtenu est exempt de toute combinaison avec l'acide nitrique. La concentration de l'acide nitrique nécessaire à l'oxydation de l'iode explique très-bien pour-

quoi Sérullas réussissait à oxyder l'iode en faisant un mélange d'acide nitrique ordinaire et d'acide hyponitrique. Ce dernier, se mêlant à un acide nitrique hydraté, y introduisait, en réalité, de l'acide nitrique anhydre, et diminuait le degré d'hydratation.

$$(Az\,O^5,\ 6HO) + 2AzO^4 = 2(AzO^5,\ 3HO) + Az\,O^3.$$

3° Si l'acide nitrique reçoit une proportion plus considérable d'acide hyponitrique, l'iode se dissout dans le mélange en produisant une liqueur d'un brun très-foncé d'où se déposent plus tard des cristaux d'acide iodique. Cette circonstance n'offre pas d'autre intérêt.

4° Mais, lorsque l'acide nitrique contient moins de 2 équivalents d'eau et n'est pas trop nitreux, l'oxydation s'opère à froid et suit des phases particulières.

Pour obtenir cette dernière réaction, il convient encore d'observer certaines conditions tant du côté de l'acide que du côté de l'iode.

L'acide nitrique doit être séparé avec soin, par la distillation, de l'acide sulfurique qui s'y trouve souvent contenu. Quant à l'iode, il peut servir, au besoin, tel qu'il se présente dans le commerce, et il suffit de le pulvériser très-finement ; mais il est préférable d'employer l'iode obtenu par précipitation, en mélangeant deux solutions, l'une de chlorure d'iode, l'autre d'iodure de potassium. L'iode doit être ensuite lavé avec soin et séché à la température ordinaire.

Lorsque l'iode et l'acide nitrique ont été préparés avec les précautions convenables, on introduit 10 ou 15 grammes d'iode dans un mortier de verre, puis on y verse de 120 à 150 grammes d'acide nitrique à 1 ou 2 équivalents d'eau. A l'aide du pilon on renouvelle les surfaces de contact entre le métalloïde et l'acide. Au bout de quelques instants, l'iode disparaît et se convertit en une poudre jaune volumineuse. On agite quelque temps, et si tout l'iode n'a pas été sensiblement attaqué, on laisse reposer l'acide un moment, puis on le décante. On ajoute alors une nouvelle quantité d'acide égale à la première, on laisse déposer encore, et l'acide qui surnage est toujours décanté.

La poudre jaune ainsi obtenue consiste en une combinaison d'acide nitrique, d'iode et d'oxygène, où les proportions relatives de ces deux derniers corps ne sont pas celles de l'acide iodique. Cette poudre se détruit avec une facilité extrême ; ainsi, en présence de l'eau, elle donne subitement naissance aux acides iodique et ni-

trique avec dépôt d'iode. L'action de la chaleur produit le même résultat, et si le contact de l'acide nitrique concentré est prolongé pendant quelques heures, le composé nouveau est remplacé par de l'acide iodique. Cette poudre jaune n'a pu être séparée par aucun moyen, mais on parvient à en dégager un autre composé jaune très-stable, qui a pour formule

$$IO^4.$$

Cette nouvelle combinaison d'iode et d'oxygène ne peut être obtenue qu'en observant plusieurs précautions très-minutieuses qui vont être décrites.

Lorsque la combinaison primitive a été séparée de l'acide nitrique excédant, on la fait tomber dans un entonnoir dont le bec, fermé par de l'amiante, permet à l'acide nitrique qui humecte le produit de s'égoutter. Au bout de quinze minutes environ, on enlève le produit et on le porte sur une brique sèche qui reste exposée à l'air libre tant qu'elle répand des vapeurs fumantes d'acide nitrique. Lorsque les vapeurs ne se produisent plus, la brique supportant le produit est placée au-dessus de la chaux hydratée, et recouverte d'une cloche jusqu'à ce que son aspect ne change plus. Au bout de deux ou trois jours, la poudre jaune, qui reste à la surface de la brique, est lavée soit avec de l'eau, soit avec de l'alcool affaibli, ou mieux successivement avec de l'eau et de l'alcool qui enlèvent l'acide iodique et l'iode interposés à IO^4 (acide hypoiodique).

L'acide hypoiodique est ensuite jeté sur un filtre qu'on laisse sécher à l'air ou au-dessus de l'acide sulfurique.

On n'obtient jamais qu'une très-petite quantité d'acide hypoiodique, relativement à la quantité d'iode employé. Ainsi 10 et 15 grammes d'iode ne donnent jamais plus de 1 gramme ou 1 $\frac{1}{2}$ gramme de produit dans les préparations qui réussissent le mieux.

Mais il existe d'autres procédés qui fournissent l'acide hypoiodique en quantité très-notable, et qui seront indiqués dans un travail annexé à celui-ci. L'acide hypoiodique y sera lui-même étudié d'une manière plus étendue.

L'analyse de l'acide nouveau s'exécute en introduisant la substance dans un tube de verre du calibre des tubes à analyse organique ; ce tube, fermé à une extrémité et adouci au bord de son orifice, a une longueur de 25 à 30 centimètres. Lorsque la substance est rassemblée au fond du tube dont on a le poids, on pèse de nouveau et

l'on a ainsi le poids de la substance; on introduit alors un peu d'amiante très-sec, puis de la chaux très-pure dans une longueur de 5 à 6 millimètres, on achève de remplir le tube avec de l'amiante; lorsqu'il est garni ainsi, on en prend de nouveau le poids et on l'adapte à un tube recourbé, engagé sur le mercure, dans une cloche graduée, comme on le fait pour le dosage de l'azote dans le procédé de M. Gay-Lussac. On chauffe alors la combinaison iodique; l'iode se fixe sur la chaux, et l'oxygène se dégage. Lorsque le tube est refroidi, on le pèse; la perte donne le poids de l'oxygène qui peut aussi être mesuré; le volume du gaz sert ainsi à contrôler l'exactitude de l'expérience. Le poids du gaz, calculé sur le volume, diffère ordinairement de 1 ou 2 millièmes avec le poids fourni par la perte.

L'expérience ne permet pas d'obtenir une coïncidence plus exacte; mais cette vérification est tout à fait suffisante pour l'analyse.

M. Millon s'est assuré, par deux expériences directes, qu'on n'a rien à craindre de l'action de l'iode sur la chaux, en opérant dans les circonstances indiquées. En remplaçant, en effet, les combinaisons oxygénées de l'iode par un poids double et triple d'iode, et en le volatilisant sur la chaux dans le même appareil, on n'obtient pas la moindre variation de poids.

En laissant de côté la production de l'acide hypoiodique, les réactions de l'acide nitrique sur l'iode présentent deux faits remarquables: 1° L'acide nitrique, suivant les quantités d'eau qu'il contient, présente un agent d'oxydation qui diffère; chaque hydrate constitue un acide distinct, souvent très-éloigné, par son mode d'activité, de l'hydrate qui en est le plus rapproché; 2° l'acide nitrique, qui atteint son maximum de concentration, élève moins l'oxydation de l'iode qu'un acide plus affaibli. Ces deux faits ont déjà trouvé une application assez générale dans l'action de l'acide nitrique à l'égard des métaux.

14. — De l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, et des composés qui en résultent; par M. E. Millon (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XII, p. 336).

M. Gay-Lussac, traçant l'histoire générale de l'iode, s'est borné à dire que l'acide sulfurique décompose l'acide iodique en iode et en oxygène. H. Davy, poursuivant la même étude, a signalé un composé jaune qu'il considère comme une combinaison des deux acides.

Sérullas essaya vainement de reproduire la combinaison entrevue par Davy, et se crut autorisé à en nier l'existence.

L'examen de cette réaction, si simple en apparence, controversée néanmoins, comme on le voit, par des chimistes éminents, a conduit M. Millon à la découverte de plusieurs faits qui remplissent ce Mémoire.

Phénomènes généraux de la réaction.

Quand on observe attentivement l'action de l'acide sulfurique monohydraté, SO^3, HO, sur l'acide iodique, on reconnaît les phénomènes suivants :

A une température voisine de son point d'ébullition, l'acide sulfurique dissout l'acide iodique dans la proportion de $\frac{1}{5}$ en poids. M. Millon a ordinairement employé 150 grammes d'acide sulfurique pour 30 grammes d'acide iodique; le mélange doit être contenu dans un creuset de platine que l'on chauffe à l'aide de la lampe à alcool de M. Berzélius. Si, après la dissolution de l'acide iodique on continue l'application de la chaleur, il se fait un dégagement abondant d'oxygène très-pur, sans aucun mélange d'iode. La liqueur se colore fortement en jaune dès que l'oxygène apparaît, et cette teinte augmente après la production du gaz, qui peut durer quinze ou vingt minutes en modérant le feu et en opérant sur les quantités qui viennent d'être indiquées. En chauffant plus longtemps, sans qu'il soit nécessaire d'élever la température, la liqueur devient verdâtre, l'iode apparaît alors, et accompagne jusqu'à la fin le dégagement d'oxygène.

Ces phénomènes très-saillants, qui commencent à la dissolution de l'acide iodique et finissent à la décomposition complète, sont accompagnés, dans les phases intermédiaires, de la production de plusieurs composés, dont l'existence n'est compatible qu'avec une atmosphère parfaitement sèche, ou bien avec un milieu d'acide sulfurique concentré. Ces conditions, assez difficiles à observer, ajoutent de nouveaux obstacles à l'étude des composés nombreux qui se forment dans les circonstances qui viennent d'être indiquées.

Pour introduire plus de clarté dans cette étude, M. Millon a examiné, 1° le cas où l'acide sulfurique dissout l'acide iodique sans décomposition; 2° le cas où l'oxygène se dégage incomplétement; 3° le cas où tout l'oxygène, ou bien encore où l'oxygène et l'iode se

dégagent simultanément. Ces deux dernières circonstances se rapprochent forcément comme on le verra plus loin (1).

Première phase de la réaction. — Dissolution de l'acide sulfurique sans dégagement d'oxygène.

Lorsque l'acide sulfurique monohydraté, SO^3, HO, a été porté à une température voisine de son point d'ébullition, on y projette peu à peu l'acide iodique réduit en poudre fine. L'acide iodique se dissout jusqu'à ce que l'acide sulfurique en ait pris $\frac{1}{4}$ de son poids. Il convient d'agiter le mélange, après chaque addition, à l'aide d'une petite tige de platine. Dès que l'acide sulfurique a été saturé, on laisse refroidir et reposer le mélange acide au-dessous d'une cloche de verre qui repose sur une rainure remplie de mercure. Il se fait, au bout de cinq ou six heures, un dépôt de substance blanche pulvérulente ou nacrée. Lorsque ce dépôt n'augmente plus sensiblement, on décante l'acide, et l'on fait tomber la poudre sur une brique sèche que l'on porte immédiatement au-dessus d'une grande quantité d'acide sulfurique très-concentrée. Le tout est recouvert d'une cloche aussi petite que possible, dont le bord inférieur plonge dans le mercure. Une cloche de grande dimension ne permet pas de dessécher aussi exactement l'air et le produit blanc dont il s'agit, ainsi que plusieurs autres qui seront examinés, et qui ne pourraient s'y conserver.

L'analyse du produit blanc qui vient d'être indiqué, ainsi que de tous les produits qui vont suivre, repose sur le dosage exact de l'oxygène et de l'acide sulfurique.

Lorsque la combinaison retient de l'acide sulfurique et de l'eau, il est très-convenable, dans le dosage de l'oxygène, de disposer, à la surface du mercure sur lequel repose la cloche graduée destinée à recevoir le gaz, une couche d'acide sulfurique concentré, et d'ajouter au tube de décomposition, soit avant, soit après la chaux, une petite colonne d'amiante imprégné d'acide sulfurique. On est certain ainsi de retenir l'eau, et d'empêcher, à la suite des oscillations de température que provoque le refroidissement du

(1) La marche des phénomènes s'observe très-bien dans un petit ballon de verre; mais alors l'acide attaque fortement le vase, et les produits obtenus contiennent en mélange des sels de potasse. Il faut employer un vase, capsule ou creuset de platine.

tube, l'introduction de l'humidité adhérente au mercure et aux parois de la cloche.

Quant à l'acide sulfurique, il a été dosé à l'état de sulfate de baryte. On détruit d'abord l'acide iodique contenu dans la combinaison à l'aide de l'acide chlorhydrique, puis du zinc métallique, on filtre les liqueurs avec soin, on lave le filtre, et l'on précipite avec le chlorure de barium en employant les précautions ordinaires.

La poudre blanche qui se dépose au sein de l'acide sulfurique saturé d'acide iodique, consiste en une combinaison des deux acides. Comme cette combinaison est détruite par l'air humide, elle a échappé à Sérullas.

La combinaison d'acide iodique et d'acide sulfurique dont il est question, a été analysée après avoir séjourné plusieurs jours sur une brique poreuse au-dessus de l'acide sulfurique très-concentré.

Les nombres fournis par l'expérience s'accordent avec une combinaison résultant de 3 équivalents d'acide sulfurique et de 1 équivalent d'acide iodique, représenté ainsi par :

$$3SO^3, HO + IO^5, HO.$$

Il se pourrait cependant que l'acide iodique fût anhydre ou bien ne contînt que $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau. C'est un point sur lequel l'analyse ne permet pas de conclure définitivement, mais qui se trouvait pour le moment d'une importance secondaire.

La combinaison d'acide sulfurique et d'acide iodique se détruit instantanément, soit au contact de l'eau, soit au contact de l'alcool absolu. Elle n'a pas été étudiée autrement.

Cette combinaison n'est pas la seule qui puisse se produire ; quand on abandonne l'acide sulfurique qui a fourni le premier dépôt, il s'y forme, au bout de quelques jours, de nouveaux cristaux, et, après ceux-ci, d'autres encore. Ce sont toujours des combinaisons des deux acides employés; mais alors les proportions changent. La quantité d'acide sulfurique combiné diminue, à mesure que la formation du dépôt cristallin est plus lente et plus retardée. Les dépôts successifs, dont il a été fait plusieurs analyses, ont toujours donné des résultats variables, sur lesquels il serait difficile d'établir une formule régulière. Ils représentent probablement des mélanges de la combinaison qui a été analysée avec une combinaison contenant un minimum d'acide sulfurique, et qui s'exprimerait par équivalents égaux d'acide sulfurique et d'acide iodique. Néanmoins, il ne s'est

jamais rencontré, dans les analyses, moins d'un équivalent et demi d'acide sulfurique pour 1 équivalent d'acide iodique.

Comme la combinaison d'acide iodique et d'acide sulfurique est détruite par le contact de l'eau, M. Millon a recherché jusqu'à quel point elle se produisait dans un acide plus affaibli. L'acide sulfurique monohydraté a été remplacé par de l'acide à 3 équivalents d'eau. La dissolution s'est faite avec une grande facilité, et, par le refroidissement, il s'est déposé une combinaison des deux acides, qui a offert une particularité intéressante. L'acide sulfurique combiné a retenu toute l'eau avec laquelle il était primitivement uni : sa combinaison a dû être représentée par :

$$3(SO^3, 3HO)+IO^5, HO, \text{ ou bien } 3SO^3+IO^5+10HO.$$

Lorsque la proportion d'eau, contenue dans l'acide sulfurique, est encore augmentée et portée à 5 équivalents, l'acide iodique se dissout toujours, mais en proportion un peu moindre. Il se dépose lorsque la liqueur est encore chaude, et, de plus, il est libre de toute combinaison avec l'acide sulfurique. Le dépôt cristallin consiste en acide iodique à $\frac{1}{3}$ d'équivalent d'eau que l'on peut obtenir ainsi avec une grande facilité.

En faisant réagir l'acide sulfurique à 1 équivalent d'eau sur l'acide iodique, il arrive assez souvent que des parcelles de matières organiques réduisent une petite quantité d'acide iodique, ou bien que la chaleur nécessaire à la dissolution est dépassée, et qu'il se dégage un peu d'oxygène. Il se forme, dans ces deux cas, un produit jaune cristallin, de nature particulière, qui sera étudié dans le paragraphe suivant; mais, comme ce composé se dépose au sein de l'acide sulfurique très-chaud, on peut le séparer très-bien en décantant l'acide après une heure de repos. La combinaison blanche d'acide sulfurique et d'acide iodique ne prend naissance que beaucoup plus tard. Avec l'acide sulfurique à 3 équivalents d'eau, ce composé jaune ne prend presque jamais naissance; avec l'acide sulfurique à 1 équivalent d'eau, il est très-difficile d'en éviter la formation.

Deuxième phase de la réaction. — Dissolution de l'acide iodique dans l'acide sulfurique, avec un faible dégagement d'oxygène.

Lorsqu'on fait chauffer l'acide iodique avec l'acide sulfurique jusqu'à production d'oxygène, les composés qui prennent naissance

changent aussitôt d'aspect. Ils sont jaunes ; mais leur nuance et leur nature varient notablement.

Quand on s'arrête après avoir fait dégager quelques bulles d'oxygène (en opérant sur 30 grammes d'acide iodique et 150 grammes d'acide sulfurique), il se forme, au sein même de l'acide sulfurique bouillant, un dépôt de lamelles abondantes que l'on peut séparer par décantation.

Ces lamelles, d'un jaune de soufre, doivent être déposées sur une brique au-dessus de l'acide sulfurique, et recouvertes d'une cloche de petite dimension.

Elles ont été reproduites un très-grand nombre de fois, et ont constamment donné les mêmes proportions d'acide sulfurique et d'oxygène.

Les résultats analytiques ne peuvent coincider qu'avec la formule suivante :

$$4IO^5 + IO^4 + SO^3, HO.$$

Autre composé.

Lorsque en opérant sur 30 grammes d'acide iodique et 150 grammes d'acide sulfurique monohydraté, on maintient le dégagement d'oxygène durant sept ou huit minutes, il se dépose, au sein de la liqueur encore bouillante, des cristaux d'un jaune un peu plus foncé que les précédents.

Ces cristaux doivent se séparer et se conserver avec les précautions indiquées ci-dessus.

Les analyses s'accordent avec la formule suivante :

$$2IO^5 + IO^4 + SO^3, HO.$$

Les deux composés qui viennent d'étre décrits

$$4IO^5 + IO^4 + SO^3, HO$$
$$2IO^5 + IO^5 + SO^3, HO$$

se décomposent au contact de l'air humide, de l'eau et de l'alcool, en acide sulfurique, acide iodique et iode. Dans cette destruction, IO^4 ne résiste pas et disparaît tout entier.

Ce mode de décomposition est caractéristique des produits qui se forment à la suite d'un faible dégagement d'oxygène.

Ces produits sont très-solubles à chaud dans l'acide sulfurique ,

mais tout à fait insolubles dans l'acide sulfurique refroidi. Aussi se séparent-ils dès qu'on porte l'acide sulfurique bouillant sous la cloche où on l'abrite, tandis que les combinaisons précédentes ne se déposent qu'après un repos de plusieurs heures.

Il est à remarquer encore que ces composés ne contiennent qu'une petite proportion d'acide sulfurique; ils contrastent fortement, sous ce rapport, avec les combinaisons d'acide sulfurique et d'acide iodique qui se déposent dans la première phase de la dissolution ; ils ne contrastent pas moins avec les produits fournis par la troisième phase.

Troisième phase de la réaction. — Dissolution de l'acide iodique dans l'acide sulfurique, avec dégagement très-prolongé d'oxygène, ou bien avec dégagement simultané d'oxygène et d'iode.

Lorsqu'on dégage l'oxygène durant vingt ou vingt-cinq minutes, en évitant la production de l'iode, ou bien en s'arrêtant aussitôt qu'il apparaît, ou bien encore en volatilisant une portion d'iode très-abondante, on arrive à une série de produits différents de ceux qui viennent d'être décrits, différents entre eux, mais liés les uns aux autres, et en quelques points aussi aux précédents, par de remarquables analogies.

Ainsi l'acide sulfurique se fixe en proportion très-forte sur la combinaison iodique qui doit se représenter soit par IO^4, soit par I^5O^{19}. Pour chaque équivalent d'iode, ces deux composés nouveaux s'unissent à 2 équivalents d'acide sulfurique. Cette proportion s'observe constamment dans le premier dépôt, qui ne se forme que très-lentement au sein de l'acide sulfurique. Dans le second dépôt, dont la formation exige de cinq à six jours, la proportion d'acide sulfurique est moindre. Le troisième dépôt, encore plus lent à se produire, contient une proportion toujours décroissante d'acide sulfurique, et l'on arrive ainsi à des combinaisons dans lesquelles on retrouve toujours IO^4 et I^5O^{19}, mais où la quantité d'acide sulfurique est réduite de moitié.

Toutes ces combinaisons sont d'une couleur jaune dont la nuance varie du jaune citron au jaune orangé le plus foncé.

Toutes se détruisent au contact de l'air humide, de l'eau et de l'alcool. Lorsque la destruction est rapide, elles fournissent, comme les produits de la seconde phase, de l'iode et des acides iodique et sulfurique ; mais, lorsque la destruction a lieu lentement, dans un

air légèrement humide, au milieu des produits précédents se retrouvent deux produits nouveaux IO^4 et I^5O^{19}, qui seront étudiés plus loin. Les derniers dépôts, fournis après huit ou dix jours de repos, sont plus propres que les premiers à fournir ces deux nouvelles combinaisons d'iode et d'oxygène. Elles se purifient par des procédés qui seront décrits plus loin dans un article à part.

Voici maintenant l'analyse de plusieurs produits formés dans les diverses circonstances qui ont été étudiées.

Ces composés doivent être recueillis comme les précédents, abrités avec le même soin dans une atmosphère étroite et bien sèche, égouttés plusieurs jours au-dessus de l'acide sulfurique.

A. — Composé d'un jaune citron, mamelonné, obtenu après un dégagement très-prolongé d'oxygène sans production d'iode.

Formule : $IO^4 + 2SO^3, HO$.

B. — Composé d'un jaune citron, mamelonné, obtenu après un abondant dégagement d'oxygène, poussé jusqu'à production de vapeur d'iode.

Formule : $IO^4 + 2SO^3, HO$.

C. — Composé d'un jaune orangé, obtenu sous forme de croûtes cristallines, formé à la suite d'un dégagement très-abondant d'iode et d'oxygène, déposé après un jour de repos.

Formule : $I^5O^{19} + 10SO^3, HO$.

Dans les produits de deuxième et de troisième formation, la proportion d'acide sulfurique décroît progressivement, jusqu'à ce qu'elle arrive à être à peu près réduite de moitié. Ce terme extrême n'a pourtant jamais été atteint ; il s'en est fallu tantôt de $\frac{1}{3}$, tantôt de $\frac{1}{5}$ d'équivalent d'acide sulfurique toujours obtenu en excès.

En résumant les combinaisons obtenues dans les différentes phases de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, on obtient :

Première phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau.	1° $3(SO^3, HO) + IO^5, HO$. 2° Combinaisons de SO^3, HO et de IO^5, HO, renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente.

Acide sulfurique à 3 équivalents d'eau.	3° $3(SO^3, 3HO), + IO^5, HO$. 4° Combinaisons de $SO^3, 3HO$ et de IO^5, HO, renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente.
Acide sulfurique à 5 équivalents d'eau.	$3IO^5 + HO$.

Deuxième phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau.	1° $4IO^5 + IO^4 + SO^3, HO$. 2° $2IO^5 + IO^4 + SO^3, HO$.

Troisième phase.

Acide sulfurique à 1 équivalent d'eau.	1° $IO^4 + 2(SO^3, HO)$. 2° Combinaisons de SO^3, HO et de IO^4, renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente. 3° $I^5O^{19} + 10(SO^3, HO)$. 4° Combinaisons de SO^3, HO et de I^5O^{19}, renfermant moins d'acide sulfurique que la précédente.

Ces produits très-nombreux ne sont pas les seuls qui puissent se produire. M. Millon a acquis la certitude, que des produits plus complexes pouvaient encore prendre naissance par l'union de deux combinaisons précédentes. Ainsi, en agissant sur une quantité plus considérable d'acide sulfurique et d'acide iodique (500 grammes du premier et 100 grammes du second), il obtint, après un dégagement d'oxygène assez prolongé, un composé cristallin très-abondant, d'un jaune orangé, qui se forma dans la liqueur acide au moment où elle reprit la température ambiante.

L'analyse de ce produit a fourni des nombres différents de ceux qui ont été obtenus dans les circonstances précédentes.

Ces nombres s'accordent avec la formule suivante :

$$(2IO^5 + IO^4 + SO^3, HO) + (IO^4 + 2SO^3, HO)$$

Dernier terme de la 2e série. Premier terme de la 3e série.

C'est une combinaison dans laquelle le dernier terme de la deuxième série s'est uni au premier terme de la troisième.

En variant les circonstances, on peut arriver à déterminer encore des combinaisons différentes de celles qui viennent d'être décrites : ainsi, en employant pour 150 grammes d'acide sulfurique, 40 à 50 grammes d'acide iodique au lieu de 30, et en ménageant l'addition de ce dernier de manière à produire, dans un même acide sulfurique, toutes les phases de la réaction, on obtient un produit mou et pulpeux qu'il est impossible de confondre avec les produits précédents, ni de prendre pour leur mélange.

Il faut ajouter que, d'après le mode de séparation employé, les produits insolubles et cristallisables à froid ont seuls été analysés ; s'il existe des combinaisons solubles de l'acide sulfurique avec IO^5, IO^4, I^5O^{19}, ou même d'autres combinaisons oxygénées de l'iode, elles ont dû échapper, mais les produits qui ont été décrits suffisent pour établir le point de vue auquel M. Millon s'est attaché.

Il suffit de jeter les yeux sur les formules qui viennent d'être tracées, pour être frappé de la nouveauté de leur aspect.

A quel ordre de combinaisons faut-il rattacher ces composés particuliers ?

Comment faut-il se représenter leur constitution ?

Quelle idée faut-il se faire de leur production ?

Ce sont des questions qui découlent de l'étude de ces différents produits, car ils intéressent surtout au point de vue théorique et classique de la chimie.

Ces combinaisons, représentées dans leur formule par l'association de deux ou trois acides, ne paraissent pas, en ce moment, susceptibles d'une autre interprétation.

Ce sont des produits complexes qui résultent de plusieurs acides combinés entre eux, placés en regard l'un de l'autre dans un antagonisme aussi évident, dans une opposition électrique, si l'on veut, aussi complète que s'il s'agissait d'un oxyde alcalin en présence d'un acide énergique.

Cette réunion certaine et variée de plusieurs principes acides marque précisément le caractère de nouveauté des produits qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique.

On pouvait conserver quelques doutes sur la combinaison réelle des acides minéraux entre eux. La combinaison des acides chromique et sulfurique, signalée par M. Gay-Lussac, est en effet contestée par

d'habiles chimistes. Les produits qui résultent de l'union de l'acide sulfurique avec les composés nitrique et nitreux, sont à peine indiqués. L'analyse de l'un d'eux a été faite en vue d'une idée systématique particulière. Des composés tels que

$$IO^5, HO + 3SO^3, HO,$$
$$2IO^5 + IO^4 + SO^3, HO,$$
$$IO^4 + 2SO^3, HO, \text{ etc.}$$

ne laissent prise à aucune incertitude.

Il faut admettre que les acides minéraux se combinent entre eux au nombre de deux, de trois et dans des proportions variables ; que ces combinaisons, dans les circonstances où elles se produisent, possèdent la forme, la constitution et la stabilité des produits qui sont le mieux définis.

Cette exclusion porte à réfléchir sur l'antagonisme, c'est-à-dire sur l'affinité réciproque des acides et des bases. On observe ici un antagonisme différent : ce sont des acides qui s'ajoutent à d'autres acides pour former des combinaisons régulièrement constituées. Faut-il pour cela repousser l'antagonisme des acides et des bases? non assurément. Il faut reconnaître que l'affinité, qui sollicite l'association des principes acides aux principes basiques, est subordonnée à des conditions dans lesquelles on a toujours opéré sans se rendre compte exactement de leur influence. Ce sont des conditions de milieu, de dissolvant. Dans un milieu tel que l'eau, tel que l'air atmosphérique, les acides se combinent aux bases ; les acides y repoussent les acides ; les bases s'y déplacent et s'écartent mutuellement. Dans un milieu, tel que l'acide sulfurique, les conditions d'affinité sont changées : les acides se superposent, s'ajoutent les uns aux autres et se groupent en produits complexes.

M. Pelouse, en employant l'alcool comme dissolvant au lieu de l'eau, a montré les perturbations qui s'effectuaient dans les rapports ordinaires de l'affinité ; l'acide acétique est déplacé, par l'acide carbonique, au milieu d'une solution alcoolique. M. H. Rose a montré quelles associations curieuses on pouvait provoquer en éliminant l'eau. M. Millon a pu lui-même condenser l'acide sulfurique anhydre sur du carbonate de potasse, et, dans ce contact, liquéfier l'acide par la chaleur, le distiller une heure durant, sans dégager en aucune façon l'acide carbonique.

Il faut donc observer l'affinité chimique dans les conditions les

plus variées ; et tenir compte de toutes les circonstances qui l'accompagnent.

Les différents milieux dans lesquels on opère, admettent parfois l'exception dans les dispositions générales et dans les règles qu'ils établissent. Il arrive alors, qu'en déterminant des affinités spéciales, les influences de milieu trouvent des limites où des forces contraires les dominent et les effacent ; ainsi, bien que la présence de l'eau facilite l'union des acides et des bases, il existe des sels dans lesquels l'eau sépare l'acide de la base. Certains nitrates de mercure sont dans ce cas. L'influence de l'eau peut également être mise en défaut à l'égard des acides, dont elle provoque, en thèse générale, la séparation ou le déplacement réciproque. Il nous semble que ce fait s'observe dans les combinaisons désignées sous les noms d'*émétique* et d'*alun*.

Le principe d'association des acides entre eux, se manifeste lorsqu'on agit dans un milieu acide, à l'abri de l'air humide, avec les acides sulfurique et iodique, par exemple ; il se poursuit encore dans les émétiques et les aluns au sein de l'eau, et malgré l'influence de l'eau. On comprend ainsi que le bitartrate de potasse s'unisse aux acides boriques, arsénieux et arsénique, aussi bien qu'aux oxydes de chrome, de fer (sesquioxyde) et d'antimoine, qu'il serait plus rationnel d'envisager constamment comme des acides.

Comme conséquence très-générale de l'étude des composés qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, on peut conclure que les acides n'ont pas moins de tendance à se combiner les uns aux autres que les acides aux bases, et peut-être que les bases entre elles. Cette tendance se manifeste surtout dans des circonstances particulières d'atmosphère et de milieu, mais elle persévère au sein même d'un dissolvant qu'on peut considérer comme contraire à de pareilles alliances.

M. Millon trouve dans cette tendance l'explication de certains composés, tels que les émétiques et les aluns qui ont offert jusqu'ici une sorte d'anomalie de constitution. En reconnaissant constamment à l'alumine, au peroxyde de fer et aux oxydes de même formule

$$M^2O^3$$

un rôle d'acide, en plaçant les combinaisons qu'ils forment à côté des composés que produisent ensemble les acides sulfurique et

iodique ou hypoiodique, M. Millon pense qu'on faciliterait l'intelligence générale et l'histoire de ces combinaisons.

15. — Mémoire sur deux nouvelles combinaisons oxygénées de l'iode; par M. E. Millon (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XII, p. 353).

Dans l'examen des composés qui résultent de l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, M. Millon a admis l'existence de deux nouvelles combinaisons oxygénées de l'iode IO^4 et I^5O^{19}. Il a appelé la première *acide hypoiodique*, et la seconde *acide sous-hypoiodique*.

Ce travail a pour objet de déterminer quelques-unes des propriétés de ces nouveaux acides, et de fournir les moyens les plus simples de les préparer.

Acide hypoiodique.

L'action de l'acide nitrique, à 1 ou 2 équivalents d'eau, sur l'iode, peut très-bien conduire à la préparation de l'acide hypoiodique; ce procédé est même celui qui donne le produit le plus pur, mais on n'en retire ainsi que de très-petites quantités, en employant beaucoup d'acide nitrique dans un état de pureté et de concentration assez difficile à obtenir. C'est un moyen de produire l'acide hypoiodique, et non de le préparer.

La combinaison qui a été représentée plus haut par $IO^4 + 2SO,HO$ peut produire aussi de l'acide hypoiodique; les premiers dépôts en donnent moins que les derniers, mais les uns et les autres en fournissent encore une quantité trop faible pour en étudier facilement toutes les propriétés. Dans tous les cas, on retirerait l'acide hypoiodique de $IO^4 + 2SO^3,HO$, ou bien des derniers dépôts de composition analogue dans lesquels la proportion d'acide sulfurique est moindre, en égouttant d'abord ces produits dans une atmosphère sèche au-dessus de l'acide sulfurique concentré, et en les abandonnant ensuite à l'air humide durant deux ou trois jours. Le produit s'altère au contact de l'humidité, l'acide sulfurique s'hydrate, et IO^4 se détruit en grande partie en iode et en acide iodique, tandis qu'une très-petite proportion reste intacte. On lave celle-ci à l'eau et à l'alcool; l'acide hypoiodique, tout à fait insoluble dans ces deux dissolvants, se trouve séparé de l'iode et de l'acide iodique.

Dans cette préparation, l'acide hypoiodique retient toujours $\frac{1}{100}$ environ d'acide sulfurique que les lavages les plus prolongés, et une

macération, même continuée pendant quinze jours dans l'alcool ou dans l'eau, ne peuvent en séparer.

Pour arriver à une préparation abondante de l'acide hypoiodique, il faut préalablement passer par l'acide sous-hypoiodique. Cette dernière combinaison s'obtient en très-grande quantité lorsqu'on traite la combinaison qui a pour formule $I^5O^{19} + IOSO^3, HO$, par le procédé mis en usage pour $IO^4 + 2SO^3HO$. En employant les précautions qui ont été prescrites, il ne se forme que de petites quantités d'iode et d'acide iodique, par suite de la destruction lente de la combinaison sulfurique dans un air humide. Comme le produit est d'une grande dureté, on le pulvérise, on le traite par l'eau et par l'alcool; puis on le dessèche; il ne reste plus qu'à le convertir en acide hypoiodique. Cette transformation s'opère très-bien par une application ménagée de la chaleur (de $+130^0$ à $+150^0$). Le composé I^5O^{19}, introduit dans un tube de verre et chauffé au bain d'alliage durant une heure ou deux, laisse échapper une certaine quantité d'iode qui n'augmente pas si on se tient dans les limites de température qui viennent d'être indiquées. I^5O^{19} est alors entièrement transformé en IO^4; ce qui s'explique par l'équation suivante :

$$4I^5O^{19} = I^{20}O^{76} = I^{19}O^{76} + I = 19IO^4 + I.$$

La vingtième partie de l'iode contenue dans l'acide sous-hypoiodique s'échappe ainsi à l'état de liberté.

Cependant, comme l'acide hypoiodique se décompose lui-même à une température un peu plus élevée, et comme d'ailleurs le produit obtenu retient un peu d'iode interposé, on purifie l'acide hypoiodique en le lavant à l'eau et à l'alcool; on le sèche ensuite.

Ainsi, en résumé, on obtient abondamment l'acide hypoiodique en chauffant, dans un creuset de platine, 30 grammes d'acide iodique et 150 grammes d'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'il se soit fait un dégagement abondant d'oxygène, puis d'iode et d'oxygène. L'acide sulfurique est coloré en vert foncé; on l'abandonne sous une cloche dont le bord inférieur s'engage dans la rainure d'une pierre taillée pour le recevoir; il se fait, au bout de deux ou trois jours, un dépôt de croûtes cristallines jaunâtres que l'on porte sur une brique poreuse au-dessus de l'acide sulfurique, en recouvrant le tout d'une cloche. Après deux ou trois jours, lorsque l'excédant d'acide sulfurique est égoutté, on abandonne les croûtes

cristallines au contact de l'air humide; on les pulvérise; puis on les traite successivement par l'eau et l'alcool, et l'on obtient ainsi l'acide sous-hypoiodique. Ce dernier, chauffé convenablement, fournit l'acide hypoiodique. Cette partie de l'opération a été suffisamment détaillée.

On voit que cette méthode fournit simultanément les deux acides nouveaux de l'iode.

L'acide hypoiodique a l'aspect d'une poudre amorphe, d'un jaune plus ou moins vif. Celui qui a été préparé par l'acide nitrique est d'un beau jaune de soufre; celui qui provient de la destruction des combinaisons sulfuriques, et qu'on ne peut débarrasser d'un centième d'acide sulfurique interposé, est d'un jaune plus terne légèrement ocreux.

La lumière la plus vive ne l'altère qu'avec une lenteur extrême.

Il se conserve dans un air sec ou humide. Il n'est nullement hygrométrique.

La chaleur le détruit de $+ 170^0$ à 180^0. Il se convertit alors en iode et en acide iodique, sans passer par aucune combinaison intermédiaire.

L'eau froide ne le dissout pas, ne l'altère pas; l'eau bouillante le décompose assez rapidement en iode et en acide iodique.

L'alcool ne le dissout pas et n'agit pas non plus sur ses éléments.

L'acide nitrique ne l'attaque pas à froid et lui fait subir à chaud la même transformation que l'eau.

L'acide sulfurique froid ne le dissout pas et ne paraît pas se combiner à lui; mais, à chaud, il se dissout en proportions très-notables, et laisse déposer, par le refroidissement, la combinaison sulfurique qui a été indiquée plus haut :

$$IO^4 + 2SO^3, HO.$$

L'acide chlorhydrique le transforme promptement en chlorure d'iode et laisse dégager du chlore, s'il est à l'état de solution concentrée.

Les alcalis dissous dans l'eau détruisent très-promptement l'acide hypoiodique en donnant naissance à des iodates et aux produits indéterminés qui résultent du contact de l'iode et des alcalis; mais si la soude ou la potasse ont été dissoutes dans de l'alcool à 35° B, les phénomènes se passent différemment. Dès que l'acide hypoiodique a le contact de cette dissolution alcoolique des alcalis, il change de cou-

leur et devient d'un rouge brique très-prononcé ; il se fait ainsi une combinaison éphémère qui se détruit au contact même de l'alcool et qu'on ne peut préserver d'une destruction complète qu'en la séparant au plus vite de l'alcool, et en la séchant au-dessus de l'acide sulfurique. On comprend très-bien que de pareilles conditions d'existence ne se prêtent pas à une composition bien définie, ni par conséquent à une analyse exacte.

La destruction de ces hypoiodates alcalins, au contact de l'eau, est digne de remarque. Elle est très-rapide et s'accompagne d'une production d'iodate alcalin et d'iode ; mais, en même temps, le composé rouge brique régénère une poudre jaune dont l'aspect rappelle l'acide hypoiodique. Le produit offre pourtant une composition différente : l'analyse y indique les proportions constituantes d'oxygène et d'iode qui appartiennent à l'acide sous-hypoiodique. C'est même par ce seul moyen qu'on peut obtenir ce dernier composé dans son plus grand état de pureté. En le faisant passer deux fois par le contact des alcalis, on parvient à lui enlever le centième d'acide sulfurique que les lavages et les macérations dans l'eau et dans l'alcool y laissaient interposé.

Voici maintenant les résultats analytiques fournis par des produits obtenus dans les différentes circonstances qui ont été indiquées. Le procédé d'analyse employé est celui qui a servi déjà dans l'étude de l'acide hypoiodique préparé à l'aide de l'acide nitrique.

Acide hypoiodique.

Acide obtenu en décomposant $IO^4 + 2SO^3HO$ par l'air humide et en traitant les produits de destruction par l'eau et l'alcool (1 centième d'acide sulfurique reste interposé) :

Poids de la substance.	Perte de l'oxygène.	En centièmes.
0,819	0,164	20,20.
	Calcul. . . .	20,20.

Acide obtenu en chauffant l'acide sous-hypoiodique durant cinq heures de + 130o à + 150o degrés ; en lavant ensuite par l'eau et l'alcool (tous ces traitements n'enlèvent point l'acide sulfurique interposé) :

	Poids de la substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
Première analyse.	0,960	0,190	19,77
Seconde analyse.	1,271	0,254	19,98.

A. Acide sous-hypoiodique.

A. — Acide obtenu en décomposant $I^5O^{19} + 10SO^3$, HO, par l'air humide, puis par l'eau et l'alcool; le produit a été deux jours en macération dans l'eau; il a été ensuite lavé par l'eau et l'alcool (1 centième d'acide sulfurique reste interposé) :

	Poids de la substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
Première analyse.	1,326	0,254	19,15
Deuxième analyse.	1,151	0,222	19,25
		Calcul. . . .	19,37.

B. — Autre produit obtenu dans les mêmes circonstances que le précédent :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,806	0,167	19,02.

Le produit B, analysé ci-dessus, a été traité par la soude dissoute dans l'alcool, puis décomposé par l'eau, lavé, séché (l'acide sulfurique n'est pas entièrement enlevé) :

Autre analyse.

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,806	0,154	19,10.

C. — Acide obtenu en traitant IO^4 par la soude, et décomposant ensuite par l'eau :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,640	0,1235	19,02.

L'acide sulfurique n'est pas entièrement enlevé.

D. — Produit obtenu en traitant deux fois IO^4 par la soude en présence de l'alcool, et en décomposant par l'eau après chaque traitement alcalin (l'acide sulfurique est entièrement enlevé) :

Substance.	Perte en oxygène.	En centièmes.
0,983	0,190	19,32.

Les détails analytiques qui précèdent dispensent d'insister lon-

guement sur l'acide sous-hypoiodique. On voit qu'on passe avec une grande facilité de cet acide à l'acide hypoiodique, et qu'on peut de même retourner de celui-ci à l'acide sous-hypoiodique.

I^5O^{19}, si voisin par la constitution de IO^4, y touche en outre par toutes ses propriétés.

Même permanence à la lumière, à l'air sec et humide, modifications analogues par l'eau, l'alcool et les acides.

La couleur est pourtant d'un jaune un peu plus ocreux, l'eau froide l'altère sensiblement, bien qu'avec une lenteur extrême; enfin les alcalis en solution alcoolique lui communiquent une teinte violacée, assez différente de celle qui est offerte par l'acide hypoiodique dans les mêmes circonstances.

On a pu voir, dans les produits analysés, que les alcalis qui enlèvent de l'oxygène à IO^4 pour le convertir en I^5O^{19}, ne poussent pas la réduction plus loin. L'action réitérée de la soude sur un même produit n'a point fait varier les résultats analytiques, et il est difficile de répéter l'action des alcalis plus de deux fois sur un même produit, parce qu'on en détruit une grande quantité dans chaque opération. 20 grammes de produit primitif ne fournissent pas plus de 1 gramme de produit après un pareil traitement.

Il serait possible néanmoins que, dans l'action de l'acide sulfurique sur l'acide iodique, on obtînt un composé moins oxygéné que les deux acides qui viennent d'être décrits, et qui se rapprocherait davantage de IO^3 ou même produirait ce composé; mais bien que M. Millon se soit préoccupé de cette pensée de rapprochement, il n'a rencontré aucun fait qui lui ait permis de l'établir.

En résumé, l'acide hypoiodique IO^4 crée dans la série des composés oxygénés de l'iode un terme qui, dans la série des composés oxygénés du chlore, correspond à l'acide hypochlorique ClO^4. Quant à l'acide sous-hypoiodique, il se range à côté des combinaisons oxygénées du chlore, Cl^3O^{13}, Cl^3O^{17}. Ce composé a offert dans son étude des avantages d'un grand prix; on l'obtient pur par deux voies assez différentes; on le manie et on le purifie sans difficulté, et la méthode analytique à l'aide de laquelle sa composition a été déterminée, est susceptible d'une grande exactitude. Son existence sera donc facilement reconnue par les chimistes qui voudront consulter l'expérience.

La formule, assez singulière en apparence, qui représente cette dernière combinaison, disparaîtra si l'on veut lui faire, comme aux

combinaisons du chlore, l'application du principe posé par M. Regnault pour l'interprétation de certains groupements organiques.

En réduisant les combinaisons oxygénées de l'iode à un seul groupement qui peut se modifier par la substitution de 1 équivalent d'iode à 1 équivalent d'oxygène, et en combinant ensuite le groupement primitif au groupement ainsi modifié, on a, en effet :

Acide periodique. . . IO^7 groupement primitif.
Acide iodeux. . . . . $IO^6 I = 2IO^3$, groupement modifié par substitution.
Acide iodique. . . . . . $2IO^5 = IO^7 + IO^3$.
Acide hypoiodique. . . . $4IO^4 = IO^7 + 3IO^3$.
Acide sous-hypoiodique. $I^5O^{19} = IO^7 + 4IO^3$.

16. — Réaction de l'iode, de l'acide iodhydrique et de quelques composés; par M. François Selmi (*Institut*. Janvier 1844, p. 6).

En faisant bouillir un excès d'iode avec du bichlorure de mercure et de l'eau en grande quantité, puis en chassant l'excès d'iode par l'ébullition, on trouve dans la liqueur, suivant M. Selmi, du biiodure de mercure, de l'acide chlorhydrique, de l'iodate et du chlorate de mercure, mêlés à un grand excès de bichlorure.

La production de ces divers composés s'explique par le déplacement du chlore contenu dans le bichlorure : l'iode prend sa place, et le chlore déplacé forme du chlorure d'iode ; ce dernier produit se détruit au contact de l'eau en acides iodique et chlorhydrique. Quant à la production de l'acide chlorique, elle est tout à fait inadmissible, puisque la réaction s'accomplit en présence d'un excès d'iode qui convertit nécessairement l'acide chlorique en acide iodique.

M. Selmi a remarqué que l'acide arsénieux et l'iode se dissolvaient tous deux, à chaud, dans une quantité d'eau suffisante et donnaient naissance aux acides arsénique et iodhydrique. La liqueur dans laquelle la dissolution s'est faite fournit de nouveau de l'acide arsénieux et de l'iode, lorsqu'on la concentre. Cette réaction s'explique par l'influence de la quantité d'eau sur une dissolution d'acide arsénique et d'acide hydriodique ; la quantité d'eau est-elle faible, de l'iode se dépose. La quantité d'eau est-elle, au contraire, considérable, les deux acides dissous se mélangent sans réaction apparente.

L'acide sulfureux et l'iode présentent, on le sait, un phénomène

analogue : avec des liqueurs étendues l'iode disparaît dans l'acide sulfureux, en donnant naissance aux acides sulfurique et iodhydrique, ou bien par une réaction qui semble inverse, l'acide sulfurique et l'acide hydriodique se décomposent mutuellement avec production d'iode et d'acide sulfureux.

M. Selmi cite encore une expérience intéressante sur la dissolution de l'iode par l'émétique. 6 parties de tartre stibié et 176 parties d'eau dissolvent 2,75 d'iode, et donnent une dissolution incolore. En employant 378 parties d'eau pour la même quantité d'émétique, on dissout une proportion d'iode beaucoup plus forte qui s'élève à 4,12. Cette quantité d'iode est suffisante pour faire passer tout l'oxyde d'antimoine contenu dans la liqueur à l'état d'acide antimonique.

17. — Sur le poids atomique de l'azote; par M. Th. ANDERSON (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 254).

M. Th. Anderson a cherché à établir l'équivalent de l'azote sur la conversion du nitrate de plomb en oxyde; la moyenne de quatre expériences qui concordent très-exactement entre elles est de 174, 4074. M. Th. Anderson ne donne d'ailleurs aucun détail sur les précautions qu'il a prises pour s'assurer de la pureté du nitrate et de sa parfaite dessiccation.

18. — Moyen de préparation de l'azote; par M. MARCHAND (*Journal für prakt. Chemie.* Mars 1844, p. 375).

Pour préparer l'azote exempt de gaz nitreux, M. Marchand propose de faire réagir une solution de chlorure de chaux sur l'ammoniaque.

19. — Sur la production de l'ozone par voie chimique; par M. SCHOENBEIN (*Archives de l'électricité,* t. IV, p. 333).

Il y a plusieurs années que M. Schœnbein a annoncé la décomposition de l'azote, qu'il croit devoir considérer comme une combinaison d'hydrogène avec un radical particulier qu'il désigne sous le nom d'*ozone;* cet élément analogue au chlore, au brome, à l'iode, se dégagerait dans un grand nombre de circonstances qui sont décrites par M. Schœnbein dans un nouveau travail. Nous indiquons les principales :

1° Lorsqu'on décompose l'eau par la pile voltaïque ;

2° Lorsqu'on chauffe de l'acide sulfurique affaibli avec du peroxyde de manganèse ou du peroxyde de plomb ;

3° Lorsqu'on brûle lentement le phosphore au contact de l'air, etc.

Dans toutes ces circonstances l'ozone ne se produit qu'autant que l'oxygène et l'azote se trouvent en présence.

C'est une remarque qui n'échappe point à M. Schœnbein. Quant aux réactions chimiques qui caractérisent l'ozone, nous nous contentons de signaler son action sur les matières colorantes qui sont détruites ; puis la coloration en bleu d'un mélange d'amidon et d'iodure de potassium ; enfin la transformation du ferrocyanure jaune en ferricyanure rouge.

Malgré ces différents modes de préparation de l'ozone, on n'en recueille jamais que de très-petites quantités, insuffisantes pour exécuter sur ce corps des recherches chimiques qui en établissent incontestablement l'existence. Si l'on remarque en outre que l'odeur signalée par M. Schœnbein ne s'obtient jamais que dans des circonstances où l'azote peut s'oxyder, et que toutes les réactions qu'il indique peuvent appartenir à un composé nitreux, on sera bien porté à croire qu'il est impossible pour le moment d'accepter les conclusions de M. Schœnbein.

20. — Sur le protoxyde d'azote préparé à l'état liquide et à l'état solide; par M. NATTERER (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXII, p. 132).

M. Natterer s'est servi du réservoir d'un fusil à vent pour amener le protoxyde d'azote à l'état liquide, sous une pression de 150 atmosphères, et à une température de 105 degrés au-dessous de zéro. A l'état liquide, le protoxyde d'azote présente un aspect laiteux, dû à une portion du gaz solidifié, tenu en suspension dans le liquide. Sa densité est environ 1,15. Il bout vers 105 degrés au-dessous de zéro. Versé sur un filtre, à l'air libre, le protoxyde d'azote liquide se prend en une masse solide, blanche, non poreuse. L'alcool d'une densité de 0,84, que l'on y maintient plongé, s'épaissit et ne coule que difficilement. Le sulfure de carbone et le chlorure de phosphore y restent liquides. Le potassium y est inaltérable. Chaque corps qu'on y plonge produit un bruit comme un fer chaud dans l'eau.

M. Natterer n'a pas réussi à liquéfier le gaz oxyde de carbone.

21. — Recherches sur les produits résultant de l'action de l'iode et du chlore sur l'ammoniaque; par M. A. Bineau (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 762).

La présence de l'hydrogène a été reconnue par M. Millon dans ce composé fulminant connu sous le nom d'iodure d'azote. M. Marchand, en confirmant cette remarque, a cru pouvoir fixer la composition de ce composé et l'exprimer par AzH^2I.

M. Bineau a soumis le même composé à une nouvelle analyse et lui assigne pour formule :

$$AzHI^2.$$

On sait que le composé détonant dans lequel tous les chimistes s'accordent aujourd'hui à reconnaître la présence simultanée de l'iode, de l'azote et de l'hydrogène, s'obtient par des procédés très-différents. Quels sont les procédés mis en usage par M. Bineau? a-t-il analysé les produits obtenus par chacun d'eux? Enfin, un mode de préparation ne peut-il pas conduire à la combinaison qui s'exprime d'après l'analyse de M. Marchand par AzH^2I, tandis qu'une préparation différente conduirait au produit analysé par M. Bineau? Ce sont autant de points intéressants que la communication de M. Bineau laisse dans le doute.

Les mêmes remarques peuvent s'exprimer au sujet d'une analyse relative au chlorure d'azote, dans lequel M. Bineau trouve la composition indiquée par Dulong, $AzCl^3$. Comme, dans certain cas, le chlorure d'azote a pu se convertir en iodure d'azote hydrogéné, au contact par exemple de l'iodure de potassium, tout porte à croire que le remplacement de l'hydrogène, contenu dans l'ammoniaque par le chlore traverse plusieurs termes de substitution avant d'arriver à la substitution finale, qui, sans aucun doute, s'exprime par $AzCl^3$.

22.— Recherches sur l'eau régale et sur un produit particulier auquel elle doit ses principales propriétés; par M. Baudrimont (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1171).

En 1831, M. Edmond Davy a publié un Mémoire dans lequel il tend à démontrer que le produit actif de l'eau régale est un gaz

particulier formé de volumes égaux, de chlore et de bioxyde d'azote non condensés; il a désigné ce composé sous le nom de gaz chloronitreux et l'a représenté par la formule suivante : AzO^2, Cl.

M. Baudrimont, reprenant l'étude du gaz chloronitreux, est arrivé à des conclusions différentes sur sa composition et sur quelques-unes de ses propriétés.

Lorsque l'on chauffe un mélange de deux parties pondérables d'acide nitrique et de trois parties d'acide chlorhydrique du commerce, un gaz rouge commence à se dégager vers la température de + 36 degrés. Si l'on fait passer ce gaz dans un tube en U, dont la paroi externe plonge dans de la glace pilée, on le prive des parties condensables qu'il aurait pu entraîner. L'expérience a appris que les premières portions de gaz sont mélangées de gaz chlorhydrique, et que les dernières seulement sont suffisamment pures.

Ce gaz ne rougit point le papier de tournesol bien sec, mais il le décolore en quelques heures; il le rougit lorsqu'il est humide. A 0^0 degré, l'eau en dissout 0,3928 de son poids, ou 121 fois son volume. Cette liqueur est rouge clair, elle a un poids spécifique de 1,1611. Renfermée dans un tube scellé à la lampe, elle n'est point décolorée par l'action des rayons solaires longtemps prolongés. Elle possède d'ailleurs toutes les propriétés connues de l'eau régale.

Le gaz de l'eau régale attaque plusieurs métaux, tels que l'or et le platine ; l'arsenic et l'antimoine, pulvérisés, brûlent dans ce gaz avec lumière lorsqu'on les y projette; mais, chose singulière, il exerce à peine une action sensible sur le phosphore, même lorsque l'on fait entrer ce corps en fusion à l'aide de la chaleur. Le produit actif de l'eau régale ne s'unit point directement aux oxydes métalliques; il donne un chlorure et un azotate par une réaction facile à expliquer. La quantité de chlorure formé dépasse toujours celle indiquée par la théorie, c'est-à-dire deux équivalents contre un d'azotate, sans doute parce que ce produit décompose les azotates et les transforme en chlorures.

Lorsque l'on fait arriver le gaz de l'eau régale dans des tubes effilés, plongés dans un mélange réfrigérant formé de sel marin et de glace pilée, il se liquéfie.

Le produit liquide est rouge foncé, il entre en ébullition à — 7^0, 2; son poids spécifique à — 8 degrés est 1,3677. Son coefficient de dilatation, mesuré au-dessus de son point d'ébullition dans des tubes fermés, croît très-rapidement.

Entre 0° et + 6° il est de 0,0020091,
Entre + 6°,4 et + 18°4, il est de 0,0035648.

Le poids spécifique du gaz rouge de l'eau régale, déterminé par deux procédés différents, est d'environ 2,49.

Le liquide attaque tous les métaux que l'on met en contact avec lui. Avec l'argent pulvérulent, provenant de la réduction du chlorure de ce métal, il fait explosion et disparaît immédiatement. Il s'évapore sans attaquer le phosphore.

L'analyse a indiqué que le produit actif de l'eau régale est formé d'azote, d'oxygène et de chlore dans les rapports suivants : $Az\,O^3\,Cl^2$.

23. — Observations additionnelles sur l'éthogène (azoture de bore); par M. Balmain (*Philosophical Magazine,* série 3e, vol. 24, p. 191).

M. Balmain reconnaît que ce qu'il a décrit comme éthionide doit être simplement représenté comme un azoture de bore. Le produit qu'il obtenait par l'action de l'eau régale ne paraît pas résulter de la destruction d'un éthionide métallique, dans lequel l'azoture de bore jouerait le rôle de radical.

Il existerait d'ailleurs un autre azoture de bore qu'on préparerait en chauffant un mélange de 12 parties de cyanure de mercure, $1\frac{1}{2}$ part. d'acide borique, et 1 de soufre.

Le second azoture deviendrait phosphorescent sous le dard du chalumeau et ne serait décomposé par aucun réactif.

Les communications de M. Balmain manquent d'ailleurs de tous les détails sur lesquels on a l'habitude d'appuyer des faits chimiques de quelque importance.

24. — Faits pour servir à l'histoire du phosphore; par M. Alf. Dupasquier (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 362).

Quelquefois, sans avoir reçu l'influence des rayons lumineux, le phosphore présente un aspect corné, jaunâtre, verdâtre ou brunâtre : cette apparence est due à la présence de l'arsenic. Ce dernier corps provient de l'acide sulfurique employé pour obtenir le phosphate acide de chaux.

En séparant la croûte colorée qui recouvre le phosphore et en la traitant par l'éther, on obtient un résidu insoluble, noir, qui consiste en phosphure d'arsenic.

Le moyen de reconnaître la présence de l'arsenic dans le phosphore consiste à brûler ce dernier au-dessous d'une cloche qui repose sur une assiette pleine d'eau ; les produits de la combustion se dissolvent dans l'eau qui est filtrée et essayée par l'hydrogène sulfuré; il se forme un précipité de sulfure d'arsenic. La même liqueur pourrait être portée dans l'appareil de Marsh.

Le phosphore pur conservé dans l'eau pure ne change pas d'aspect même lorsque la lumière agit sur lui ; il se recouvre d'une couche blanche, lorsque l'eau contient des sels calcaires. M. Dupasquier n'est pas parvenu à déterminer la nature de la croûte blanche qui recouvre ainsi le phosphore.

Si l'eau pure n'altère pas l'aspect du phosphore, elle ne laisse pas que d'agir sur lui. Le phosphore, en effet, la décompose, même dans des vases clos et métalliques qui interceptent l'action de la lumière. M. Dupasquier a reconnu que les boîtes de fer-blanc dans lesquelles on enferme du phosphore peuvent contenir un mélange gazeux explosif; il suppose que le gaz combustible qui se forme consiste en hydrogène phosphoré qui serait cause de la phosphorescence de l'eau dans laquelle on conserve le phosphore. Le phosphore réduit l'acide arsénieux et se recouvre d'une couche brune de phosphore d'arsenic; il réduit aussi l'acide arsénique, qu'il convertit d'abord en acide arsénieux. L'acide chromique est ramené par le phosphore à l'état d'oxyde de chrome, et le bichromate de potasse laisse réduire aussi la moitié de son acide.

M. Dupasquier a encore examiné l'action exercée par le phosphore sur plusieurs solutions métalliques; on remarque parmi les faits que cite l'auteur de ce travail la conversion du sublimé en calomélas qui cristallise sur le phosphore.

25.—De l'action du phosphore sur les dissolutions métalliques; par M. A. Levol (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 269).

M. Levol a suivi les effets du phosphore sur les solutions de cuivre; en opérant à l'air libre et à la température ordinaire, les solutions se trouvent entièrement décolorées, et la surface du phosphore se recouvre d'une couche métallique cristalline.

En faisant usage de solutions de cuivre ammoniacales contenues dans des flacons hermétiquement fermés, M. Levol a reconnu que la réduction s'opérait pour le chlorure en suivant différentes phases, dans lesquelles on passe par les protosels de cuivre, pour aboutir

toutefois au cuivre métallique d'une part, et à l'acide hypophosphorique de l'autre.

Le résultat final s'exprime, suivant M. Levol, par

$$3Ph + 13CuO = 2PhO^5 + PhO^3 + 13Cu.$$

Quant au nitrate et au sulfate de cuivre, ils arrivent au même terme, mais sans passer par la phase intermédiaire qui amène le bichlorure à l'état de protochlorure, ce qui tiendrait, suivant M. Levol, à l'instabilité des nitrate et sulfate de protoxyde de cuivre.

M. Levol se propose de suivre cette action du phosphore sur d'autres solutions métalliques.

26. — Mémoire sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène; par M. Paul Thénard (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 252 et 914; t. XIX, p. 313).

Si l'on fait passer de la vapeur de phosphore sur de la chaux incandescente convenablement divisée, celle-ci se sature également dans toutes ses parties, et l'on trouve que 2 équivalents de chaux fixent 1 équivalent de phosphore $Ph + 2CaO$.

M. Paul Thénard pense que c'est là une somme brute d'éléments diversement arrangés, qui ne représente pas une substance unique, mais un mélange de plusieurs produits; il assigne à ce mélange l'équation suivante:

$$(2PhO^5 + 4CaO) + 5(PhCa^2) = 7(Ph + 2CaO).$$

Quoi qu'il en soit de cet arrangement intime, c'est en partant de ce point de vue que M. Paul Thénard explique les réactions qui s'accomplissent entre le produit primitif $Ph + 2CaO$ et l'eau, ou l'acide hydrochlorique.

Plaçant en dehors de toute réaction le phosphate de chaux $PhO^5 + 2CaO$ dont il admet la formation préexistante, il fait intervenir seulement le phosphure de calcium qui aurait pour formule $PhCa^2$.

Ainsi, l'eau et le phosphure de calcium supposé, formeraient d'abord de la chaux, et un nouveau phosphure d'hydrogène liquide correspondant au phosphure de calcium :

$$PhCa^2 + 2HO = PhH^2 + 2CaO.$$

Comme le phosphure d'hydrogène liquide est très-instable en présence de la chaux, il se transforme en phosphure d'hydrogène gazeux spontanément inflammable, et en phosphure d'hydrogène solide Ph^2H.

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3(PhH^3).$$

A mesure que l'action se développe, le gaz hydrogène phosphoré se mélange d'une proportion croissante d'hydrogène, parce que l'hydrogène phosphoré solide se transforme au contact de l'eau et de la chaux en hypophosphite et en hydrogène :

$$Ph^2H + 2CaO + 2HO = 2(PhOCaO) + 3H.$$

Emploie-t-on l'acide hydrochlorique concentré au lieu de l'eau, le phosphure d'hydrogène liquide qui résulte toujours ici de la décomposition du phosphure de calcium, se trouve nettement dédoublé en phosphure d'hydrogène gazeux et en phosphure d'hydrogène solide;

$$5PhH^2 = Ph^2H + 3(PhH^3)$$

il n'y a plus alors ni dégagement d'hydrogène ni formation d'hypophosphite.

En projetant peu à peu le phosphure de chaux (produit primitif $Ph + 2CaO$) dans de l'acide hydrochlorique très-faible, il se dépose parfois une matière poisseuse qui, au contact de l'air, prend feu tout à coup ; c'est une action intermédiaire à celle de l'eau et à celle de l'acide hydrochlorique concentré.

Cette inflammabilité spontanée de la matière poisseuse engagea M. Paul Thénard à refroidir fortement, dans un tube en U, le phosphure d'hydrogène gazeux obtenu avec l'eau et le phosphure de chaux, afin de s'assurer si ce gaz n'entraînait pas quelque produit particulier auquel serait due son inflammabilité. Il condensa de la sorte un liquide incolore, limpide, doué d'une tension extrême. Ce composé, liquide encore à + 10 degrés, s'enflamme vivement à l'air, et brûle avec une lumière blanche très-intense.

M. Paul Thénard a reconnu que c'était un phosphure d'hydrogène nouveau, auquel il assigne pour formule PhH^2. Ce phosphure se décompose rapidement à la lumière en phosphure d'hydrogène solide et en gaz hydrogène phosphoré, complétement absorbable par le sulfate de cuivre. C'est en mesurant le gaz produit par une quantité

déterminée de phosphure d'hydrogène liquide, que M. Paul Thénard s'est cru autorisé à en fixer la composition PhH^2. Les acides chlorhydrique, bromhydrique, et une foule d'autres corps, accélèrent la décomposition de ce liquide. Il suffit de mélanger de très-petites quantités de ce corps réduit en vapeur, aux gaz inflammables, pour leur communiquer la propriété de brûler spontanément au contact de l'air. Le cyanogène, l'hydrogène, le gaz oléfiant, etc., sont dans ce cas, et l'hydrogène phosphoré non inflammable paraît devoir à la même cause la propriété de s'enflammer spontanément.

Le phosphure d'hydrogène gazeux est néanmoins toujours spontanément inflammable quand on élève légèrement sa température; à + 100 degrés, il s'enflamme déjà.

Ces faits rappellent que l'hydrogène phosphoré, spontanément inflammable, perdait en effet cette propriété assez rapidement; en même temps il se faisait un dépôt de phosphure d'hydrogène solide. Ce phénomène était dû certainement à la décomposition d'une petite quantité de phosphure liquide mélangé au gaz. Les propriétés du phosphure liquide semblent aussi très-propres à expliquer les faits curieux signalés par M. Graham sur l'influence des traces impondérables de matières qui communiquent ou enlèvent au gaz hydrogène phosphoré la faculté d'être spontanément inflammable.

On doit conclure des recherches de M. Paul Thénard qu'il existe au moins trois phosphures d'hydrogène.

1° Le phosphure gazeux PhH^3, non spontanément inflammable, ancien phosphure d'hydrogène analysé par MM. Gay-Lussac et Thénard.

2° Le phosphure d'hydrogène solide, découvert par M. Leverrier, qui le crut formé de PhH, tandis que M. Paul Thénard le représente par Ph^2H.

3° Le phosphure d'hydrogène liquide qui a pour formule PhH^2.

27. — Note sur la préparation de l'azoture du phosphure; par M. Balmain (*Philosophical Magazine*, série 3e, vol. 24, p. 191).

M. Balmain assure qu'on prépare facilement l'azoture de phosphore découvert par M. H. Rose en faisant tomber de temps en temps quelques fragments de phosphore sur du chloro-amidure de mercure légèrement chauffé. Lorsque le phosphore ne réagit plus, on porte la chaleur au rouge.

28. — Recherches sur la constitution chimique des acides et des bases; par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 649).

M. Millon avait été conduit à soupçonner, dans un Mémoire antérieur (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. IX), 1° que certaines bases s'accompagnent d'un ou de plusieurs équivalents d'eau qu'elles tendent à conserver, même après leur combinaison avec les acides; 2° que plusieurs équivalents d'un même oxyde pouvaient s'ajouter l'un à l'autre, se superposer en quelque sorte et se comporter ensuite dans les combinaisons qu'ils contractent comme un seul équivalent.

Ces faits généraux, si propres à modifier les idées qui représentent aujourd'hui la constitution des composés minéraux et organiques les plus nombreux, lui semblaient surtout ressortir de l'examen des sels de magnésie et d'oxyde de cuivre. Les sels formés par la première de ces bases ont été soumis à une étude nouvelle.

Ces recherches ont permis à M. Millon de confirmer les premiers résultats et d'en étendre les principales conséquences.

§ Ier. — *Des moyens employés pour déterminer l'hydratation.*

Quelques essais comparatifs ont éloigné M. Millon de l'emploi du vide et de celui du bain-marie à l'eau, avec ou sans courant d'air sec. Malgré le soin qu'on apporte dans la tenue des instruments à l'aide desquels on maintient le vide, ils sont soumis à des variations et à des dérangements qui arrêtent dans l'observation. Quant à l'emploi du bain-marie chargé d'eau, comme il ne peut s'appliquer qu'aux déshydratations qui se font au-dessous de 100 degrés, il trouva un obstacle réel dans la lenteur avec laquelle la perte d'eau s'effectue. On peut citer pour exemple la déshydratation fractionnée du sulfate de magnésie; ce sel a dû être reporté vingt-cinq jours de suite dans l'eau chauffée à + 50 degrés avant d'arriver à un poids invariable. Un courant d'air sec accélérerait sans doute la perte d'eau, mais il ajouterait à la surveillance du bain-marie les embarras d'un appareil qu'il faut construire et diriger. M. Millon est loin de rejeter entièrement l'emploi de ces différents procédés qui peuvent devenir utiles dans quelques déterminations d'eau délicates;

mais comme méthode générale, il a préféré se servir d'une atmosphère close, desséchée par l'acide sulfurique concentré.

Tout l'appareil se compose d'une cloche de verre qui repose par son bord inférieur dans la rainure d'une pierre de liais taillée pour la recevoir. La rainure est préalablement remplie de mercure; on peut remplacer la pierre taillée par une assiette ordinaire qui reçoit la cloche, et contient assez de mercure pour que ce métal s'élève de 1 centimètre environ sur le bord inférieur de la cloche dans tout son pourtour. La cloche recouvre un vase à précipité qui doit occuper en grande partie la cavité intérieure, et qui est lui-même rempli d'acide sulfurique concentré. Celui-ci doit être de temps en temps agité avec une baguette de verre, et même renouvelé. La substance est supportée par une petite grille de fer au-dessus du vase à précipité. Cette disposition, très-facile à réaliser, conduit toujours à un état d'hydratation fixe qui peut servir de point de départ pour rechercher les quantités d'eau qui s'enlèvent au-dessus de 100 degrés. Cette méthode conduit à des résultats qu'on n'obtient pas toujours aussi sûrement, ni surtout aussi commodément, par l'application d'une chaleur assez forte. Ainsi l'acide oxalique hydraté C^2O^3, 3HO perd 2 équivalents d'eau dans l'appareil qui vient d'être décrit; le même acide demande deux et trois jours d'une température constamment maintenue à + 100 degrés pour arriver au même point d'hydratation. Les chimistes qui s'occuperont de ces recherches reconnaîtront promptement quel avantage on trouve à substituer une disposition simple, qu'on abandonne en toute sécurité, à un appareil qui exige du soin et une direction constante.

On est très-souvent intéressé à connaître des états d'hydratation qui ne résistent pas à une atmosphère sèche. On retire alors les cristaux des liqueurs qui les fournissent, on les exprime rapidement entre des feuilles de papier joseph, jusqu'à ce que celui-ci ne semble plus mouillé par le sel, puis on exécute de suite plusieurs déshydratations complètes, en faisant supporter au sel une forte température. L'accord ou la différence qui existe entre plusieurs déshydratations totales guident dans la marche à suivre pour les déshydratations partielles et successives.

Quelquefois on trouve un point de départ fixe dans une atmosphère saturée d'humidité, à une température constante, + 10°, + 15°, + 20 degrés, par exemple; ou bien encore on a recours à une atmosphère refroidie à 0 degré; on laisse alors égoutter les cris-

taux sur une feuille de papier joseph, au-dessous d'une cloche qui est maintenue dans les conditions voulues. Il arrive souvent qu'on ne peut empêcher une légère perte d'eau enlevée par une efflorescence rapide, ou bien, au contraire, le sel retient opiniâtrément une petite quantité d'eau, fixée sans doute à la manière de ces interpositions fractionnables dont la présence a été si souvent constatée depuis quelque temps.

Il faut ajouter que ces différents points de départ sont loin de fournir la certitude de ceux qu'on trouve dans une atmosphère sèche où la substance demeure jusqu'à ce que plusieurs pesées établissent son poids d'une manière invariable. Mais en se bornant à ce terme unique, on se priverait souvent des données les plus intéressantes de l'hydratation.

L'application attentive des moyens qui viennent d'être indiqués doit être suivie de l'emploi du bain d'alliage; ici encore l'appareil est d'une grande simplicité, il consiste en une marmite de fonte, épaisse, d'une capacité d'un demi-litre environ, que l'on remplit avec l'alliage fusible, dont la composition est indiquée par tous les traités de chimie. La marmite est disposée sur un fourneau, de manière à être chauffée à volonté. A l'aide d'un support en bois, on fait plonger un bon thermomètre à mercure, gradué sur tige dans l'alliage en fusion. La substance est ensuite introduite dans des tubes de verre, bien secs, longs de 25 à 30 centimètres, et du calibre d'un tube à analyse organique. Les tubes sont fermés à une extrémité, ouverts à l'autre, et fondus à la lampe sur leur bord libre. Chargés d'un poids connu de substance, ils sont maintenus dans le bain à l'aide d'un autre support. On expérimente toujours sur deux ou trois tubes contenant le même produit, afin de vérifier une perte par l'autre.

Il est bon de commencer l'application de la chaleur en portant le bain à une température que l'on maintient de $+100^\circ$ à $+105^\circ$ ou $+110$ degrés; cette latitude de 10 degrés ou de 5 degrés au moins est nécessaire même avec une surveillance active. Le renouvellement et l'entretien du feu ne permettent pas de se fixer invariablement dans les limites d'une échelle plus courte.

Les moindres traces d'eau apparaissent en rosée très-perceptible, sur les parois du tube. On enlève cette eau à mesure qu'elle s'accumule, à l'aide d'une feuille de papier joseph, roulée autour d'une baguette de verre. Lorsque l'humidité cesse de se montrer, on re-

tire le tube du bain, on l'essuie, puis on le fait refroidir au-dessous d'une longue et large éprouvette, renversée dans une assiette creuse contenant du mercure. L'intérieur de l'éprouvette est desséché par de l'acide sulfurique concentré, convenablement disposé. Il serait inutile de donner sur ce point secondaire de plus longs détails de description.

Lorsque le tube a repris la température ambiante, on le reporte sur la balance; la différence des deux pesées indique la perte d'eau.

Dès que l'eau a mouillé le tube, la température a dû être arrêtée et maintenue stationnaire aussi longtemps que se montre l'humidité. Pour être bien certain que la perte a été complète, on doit reporter deux ou trois fois le tube dans le bain métallique, à la température où la perte s'est faite, et l'y maintenir une heure, et même plus longtemps si la perte s'est faite avec lenteur. C'est seulement ainsi qu'on s'assure que l'état d'hydratation auquel on s'arrête est bien déterminé.

Quelquefois l'élimination de l'eau se fait avec une lenteur désespérante : il a fallu souvent plusieurs jours pour obtenir un poids invariable dans le tube. Tel nitrate de cuivre a été suivi vingt jours durant. Le sulfate de magnésie a été maintenu plus longtemps encore à une température intermédiaire, à + 50 et + 100 degrés. Dans le courant de ces déshydratations prolongées, il est bon de garantir le tube de toute introduction de substance étrangère, et de poser, à son extrémité ouverte, un bouchon de verre qui ferme incomplétement.

La méthode qui vient d'être décrite s'applique à toutes les températures qu'un thermomètre à mercure peut mesurer. On passe d'une perte d'eau à une autre, en observant pour chacune d'elles les précautions indiquées.

On doit retirer le thermomètre dès qu'il indique de 280 à 290 degrés; on le retire encore lorsque le bain est abandonné et doit se refroidir. En l'oubliant dans les deux cas, il serait brisé.

§ II. — *Constitution des sels de magnésie.*

Voici ce que l'analyse apprend sur la constitution des sels de magnésie et sur leur déshydratation à la suite de l'application méthodique de la chaleur.

Sulfate de magnésie. — Le sel cristallisé contient 7 équivalents d'eau, ainsi que l'indiquent les recherches anciennes et récentes.

La première perte d'eau peut s'effectuer à + 40 degrés, dans une atmosphère saturée d'humidité ; le sel perd alors 2 équivalents d'eau et devient

$$SO^3, MgO, 5HO.$$

Dans une atmosphère sèche, la perte va beaucoup plus loin, même par une température qui ne dépasse pas + 30 à + 35 degrés. Le sel abandonne alors 5 équivalents d'eau, et se trouve représenté par

$$SO^3, MgO, 2HO.$$

Pour soustraire l'eau dans les deux conditions qui viennent d'être indiquées, il ne faut pas moins de vingt-cinq à trente jours ; mais si la température est constamment maintenue à + 100 degrés, il suffit d'un jour. Dans ce dernier cas, on arrive de suite au sulfate à 2 équivalents d'eau.

De 110 à 115 degrés, il s'échappe encore $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau ; ce sel renferme alors

$$SO^3, MgO, HO, \frac{HO}{2}.$$

De 140 à 180 degrés, la perte s'accroît encore ; ce sel devient

$$SO^3, MgO, HO.$$

A + 200 degrés, la perte est complète, et le sel anhydre résiste à l'application de la chaleur que peut produire une bonne lampe chauffée à l'alcool.

Si la température est portée au rouge blanc et maintenue ainsi pendant plusieurs jours, le sulfate de magnésie laisse de la magnésie pure.

Ce dernier résultat ne s'obtient qu'en agissant sur 2 ou 3 grammes de sulfate de magnésie ; mais alors il est très-net, et fournit les résultats analytiques les plus satisfaisants.

Ainsi le sulfate de magnésie subit les transformations suivantes :

$$SO^3, MgO, 7HO$$
$$SO^3, MgO, 5HO$$
$$SO^3, MgO, 2HO$$
$$SO^3, MgO, HO\frac{HO}{2}$$
$$SO^3, MgO, HO$$
$$SO^3, MgO,$$
$$MgO.$$

Carbonate de magnésie. — Le carbonate de magnésie cristallisé, qui se dépose d'une dissolution de magnésie dans l'eau chargée d'acide carbonique, a été exprimé rapidement entre des feuilles de papier joseph. Il a constamment donné à l'analyse la composition suivante :

$$CO^2, MgO, 4HO.$$

Le même sel, abandonné dans une atmosphère sèche jusqu'à ce que son poids fût invariable, a perdu 1 $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau ; il se représente ainsi par

$$CO^2, MgO, 2HO\frac{HO}{2}.$$

Lorsqu'on applique ensuite la chaleur à ce dernier produit, il se fait une perte extrêmement lente d'eau et d'acide carbonique. Il est impossible de distinguer aucune phase jusqu'à + 280 degrés. La perte s'arrête alors à un produit de constitution fixe qui donne à l'analyse

$$2CO^2 + 3MgO + HO.$$

M. Millon rappelle ici que la magnésie blanche a pour formule

$$3CO^2 + 4MgO + 4HO.$$

Il résume ici les divers carbonates de magnésie, et discutera plus loin leur formule.

$$CO^2, MgO, 4HO$$
$$CO^2, MgO, 2HO\,\frac{HO}{2}$$
$$3CO^2 + 4MgO + 4MgO$$
$$2CO^2 + 3MgO + HO.$$

L'analyse des carbonates de magnésie s'exécute très-facilement dans un appareil à analyse organique ; le tube figurant le tube à combustion reste vide ; en y introduisant le carbonate de magnésie dans une petite capsule de platine que l'on enroule ensuite sur elle-même, de manière à retenir la magnésie, on pèse très-bien le résidu, de sorte qu'on retrouve à la fin de l'opération tous les principes qui composent le carbonate : l'eau, l'acide carbonique et la magnésie. Ce procédé d'analyse, exécuté avec quelques précautions, ne laisse rien à désirer.

Chlorure de magnésium. — Le sel cristallisé a été décrit récemment

par M. Graham avec 6 équivalents d'eau. Malgré des préparations assez variées, M. Millon a constamment trouvé $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau de plus que M. Graham.

Ce chlorure aurait ainsi pour composition

$$ClMg + 6HO + \frac{HO}{2}.$$

Il est efflorescent dans une atmosphère sèche et devient

$$ClMg + 5HO.$$

Chauffé à + 280°, il perd le tiers de son acide chlorhydrique, et le représente alors par $2MgCl + MgO + HO$.

A une température que le thermomètre ne permet pas de suivre, il se fait une nouvelle perte d'acide chlorhydrique égale à la première, et le dernier tiers de chlore ne s'en va qu'après une calcination au rouge longtemps prolongée.

On a, en définitive, trois formules pour le chlorure de magnésium :

$$ClMg + 6HO + \frac{HO}{2}$$
$$ClMg + 5HO$$
$$2ClMg + MgO,\ HO.$$

Les éléments de l'hydrochlorate de magnésie ont été évalués tantôt par la conversion du sel en sulfate, tantôt par la détermination du chlore.

Nitrate de magnésie.—Le nitrate de magnésie contient 6 équivalents d'eau, ainsi que M. Graham l'a observé ; il en perd 2 équivalents par une température de 100 degrés prolongée durant plusieurs jours, ou bien après une très-longue exposition dans une atmosphère sèche, par une température de + 30 à 35 degrés, il devient ainsi

$$AzO^5,\ MgO,\ 4HO.$$

A 250 degrés, il subit une nouvelle perte, mais celle-ci ne consiste pas uniquement en eau, comme l'avait cru M. Graham, et le sel ne devient pas AzO^5, MgO, HO.

A une température peu supérieure à + 100 degrés, il se fait une perte d'acide nitrique et d'eau ; en se maintenant deux ou trois jours

à + 250 degrés, le sel abandonne un tiers de son acide et retient encore une quantité d'eau assez notable. La formule qui représente le mieux sa composition s'accorde avec

$$2\,AzO^5 + 3MgO + 5HO.$$

On a en définitive

$$AzO^5,\ MgO + 6HO$$
$$AzO^5,\ MgO + 4HO$$
$$2AzO^5 + 3MgO + 5HO.$$

MM. Millon et Reiset ont appliqué au dosage de l'azote un appareil qui permet de déterminer dans une seule opération l'azote et l'hydrogène des substances organiques. Cet appareil offre des avantages particuliers pour l'étude des nitrates hydratés ; il est le seul qui permette d'évaluer rigoureusement la quantité d'eau contenue dans ces sels. Les résultats se contrôlent d'ailleurs très-bien par la conversion des nitrates de magnésie en sulfate.

Rappelons que l'iodate de magnésie a fourni, dans un travail précédent, les formules suivantes :

$$IO^5MgO + 4HO$$
$$IO^53MgO + 2IO^5.$$

Ce dernier sel a été rapproché du triiodate de potasse, avec lequel il offre de remarquables analogies, qu'il serait trop long de reproduire.

Si l'on rapproche les sels à base de magnésie fournis par les acides carbonique, nitrique, chlorhydrique et iodique, on remarque sans peine que les nombreux états d'hydratation qu'ils présentent peuvent s'expliquer en admettant que le magnésium forme quatre bases distinctes :

$$MgO,\ 6HO$$
$$MgO,\ 4HO.$$
$$MgO,\ HO$$
$$3\,MgO.$$

Il faut admettre, en outre, que les sels de même acide contenant ces différentes bases, ont une extrême tendance à se combiner l'un à l'autre. C'est un principe que la constitution des sels ammoniacaux et de plusieurs sels minéraux a depuis longtemps forcé d'accepter.

On représente alors très-simplement tous ces sels par les formules suivantes :

Carbonates.

1° $CO^2 + MgO, 4HO$.

2° $2 (CO^2, MgO + 2HO + \frac{HO}{2} = CO^2 + (MgO, 4HO) + (CO^2 + MgO, HO)$.

3° $CO^2, HO + CO^2, 3MgO$ (bicarbonate de la base 3MgO).

4° $3CO^2 + 4MgO$ (magnésie blanche) $(CO^2 + MgO, 4HO) + (2CO^2 + 3MgO)$.

Nitrates.

1° $AzO^5, MgO, 6HO$.

2° $AzO^5, MgO, 4HO$.

3° $2AzO^5, 3MgO, 5HO$..... $AzO^5, 5HO + AzO^5, 3MgO$ (binitrate de la base 3MgO).

Iodates.

1° $IO^5, MgO, 4HO$.

2° $IO^5, 3MgO + 2IO^5$ (triiodate de la base 3MgO).

Chlorhydrates.

1° $4 (MgCl + 6HO + \frac{Ho}{2} = 3 (HCl, MgO, 6HO) + (HCl, MgO, 4HO)$.

2° HCL, MgO, 4HO.

Il faut se rappeler ici que les bases hydriques (c'est ainsi que M. Millon désigne celles qui retiennent une quantité d'eau constante) se combinent intégralement à l'acide chlorhydrique sans que l'oxyg`ne de l'oxyde se porte sur l'hydrogène de l'acide. Ce sont donc de véritables chlorhydrates. M. Millon a déjà fait une semblable remarque au sujet des chlorhydrates de baryte et de chaux.

3° $2 MgCl + MgO, HO$.

Ici 2 équivalents d'acide chlorhydrique ont provoqué l'élimination de 2 équivalents d'eau, et ont amené la formation d'une variété particulière d'oxyde-chlorure.

M. Millon cite encore les formules des sels suivants, analysés dans différents travaux :

Carbonate double de potasse et de magnésie, $2 CO^2 + KO + HO + 2 (CO^2 + MgO, 4 HO)$.

Carbonate double de magnésie et d'ammoniaque récemment décrit par M. Favre, CO^2, AzH^3, $HO + CO^2MgO$, 4 HO.

Fumarate de magnésie, C^4HO^3, MgO, 4HO (Rieckler).

Chlorate de magnésie, ClO^5, MgO, 6HO (Waechter).

Maléate de magnésie, $C^8H^2O^6 + 2$ (MgO, 4HO) (Buchner).

Hyposulfite de magnésie, $S^2O^2 +$ MgO, 6HO (Rammelsberg).

Hyposulfite double de potasse et de magnésie, S^2O^2, $KO + S^2O^2$, MgO, 6HO (Rammelsberg).

Les borates et les silicates naturels deviennent aussi d'une formule très-simple, en y admettant la base 3MgO. On peut remarquer, au sujet de cette dernière base, qu'elle possède une tendance manifeste à se combiner à plusieurs équivalents d'acide. C'est une base polyatomique; elle correspond, dans ses tendances d'affinité, aux acides polyatomiques qui se combinent, on le sait, à plusieurs équivalents d'oxyde. Cette remarqne se reproduit au sujet d'un oxyde polyatomique tout à fait analogue que forme le cuivre 3 CuO.

M. Millon a laissé en dehors de la discussion précédente les sulfates de magnésie. Il est facile de voir que plusieurs ne concordent pas avec les différents sels qui viennent d'être rapprochés; mais, chose remarquable, cette concordance s'établit aussitôt que l'on supprime, dans chaque formule, 1 équivalent d'eau.

On a, en effet, en prenant les formules discordantes:

$$SO^3, MgO, 7\,HO = SO^3, HO + MgO, 6\,HO$$
$$SO^3, MgO, 5\,HO = SO^3, HO + MgO, 4\,HO$$
$$SO^3, MgO, 2\,HO = SO^3, HO + MgHO.$$

On se demande, en examinant les trois formules précédentes, s'il n'est pas possible que l'acide sulfurique transporte dans sa combinaison une certaine quantité d'eau qui tendrait à demeurer constante. En d'autres termes, n'existerait-il pas des acides hydriques correspondant aux bases hydriques?

Dans les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'acide iodique, cette permanence de l'eau combinée primitivement à l'acide sulfurique est frappante. On a, en effet, rencontré les combinaisons suivantes :

$$IO^5 + 3\,(SO^3, HO).$$
$$IO^5 + 3\,(SO^3, 3HO).$$

Le sulfate d'ammoniaque présente 1 équivalent d'eau, qu'il faut sans doute rapporter à l'acide sulfurique

$$SO^3, HO, AzH^3, HO.$$

M. Pelouze a décrit un sulfate de potasse qui se représente par

$$SO^3, HO + KO.$$

Le sulfate de chaux contient 2 équivalents d'eau qu'il convient, sans doute, de disposer ainsi :

$$SO^3, HO + CaO, HO,$$

puisque CaO, HO constitue une base particulière très-différente de a base anhydre CaO.

Il est impossible de conserver le moindre doute sur cette classe nouvelle d'acides hydriques en jetant les yeux sur les oxalates; on y retrouve constamment deux hydrates d'acide oxalique,

$$C^2O^3, HO \text{ et } C^2O^3, 3HO,$$

sans qu'il soit possible d'entrevoir jamais aucun hydrate intermédiaire.

Il suffit de jeter les yeux sur les formules suivantes pour comprendre cette introduction des acides hydriques dans la constitution des sels:

$C^2O^3, HO + KO$, oxalate neutre de potasse;
$C^2O^3, KO + C^2O^3, 3HO$, bioxalate;
$C^2O^3, KO + C^2O^3, HO + 2\ (C^2O^3, 3HO)$ quadroxalate.

Chaque fois qu'une nouvelle proportion d'acide s'ajoute, il se fait une élimination d'eau. Ce résultat des combinaisons minérales et organiques est constant : l'union de deux groupements tend toujours à diminuer le nombre de leurs molécules primitives. C'est par une interprétation inexacte de ce fait que M. Graham avait été amené à dire que, dans les combinaisons successives, chaque équivalent d'acide oxalique prenait la place de 1 équivalent d'eau. Dans le bioxalate de soude, qui a pour formule :

$$C^2O^3, NaO + C^2O^3, 3HO,$$

on se demande de suite ce que remplace le second équivalent d'acide oxalique, puisque l'oxalate neutre de soude se représente par

$$C^2O^3, NaO.$$

La règle de M. Graham n'est guère plus applicable au bioxalate d'ammoniaque, qui est composé de :

$$2(C^2O^3, HO) + AzH^3, HO.$$

Dans l'oxalate de chaux, on retrouve la chaux hydrique CaO, HO déjà signalée dans plusieurs combinaisons par M. Millon :

$$C^2O^3, HO + CaO, HO.$$

C'est aussi la magnésie monohydrique qui se combine à l'acide oxalique monohydrique :

$$C^2O^3, HO + MgOHO.$$

L'oxalate de baryte ne contient qu'un seul équivalent d'eau, qui peut se reporter indifféremment à l'acide ou à la base, d'après la constitution de l'un et de l'autre.

L'oxalate d'argent est anhydre :

$$C^2O^3, AgO.$$

Il est, sous ce rapport, dans le cas ordinaire des sels d'argent. C'est, en effet, le propre de cet oxyde de pénétrer, par la combinaison, aussi complétement que possible dans le groupement antagoniste et d'en expulser toute l'eau. C'est cette constance de son état salin qui le fait préférer dans la détermination des équivalents organiques complexes. Il y a là, sans doute, un moyen d'établir des relations organiques faciles ; mais, lorsqu'on sera familiarisé avec les oxydes hydriques, ils ne fourniront pas des données moins utiles ni moins sûres.

En résumant en peu de mots les conclusions auxquelles conduisent les faits et les considérations qui précèdent,

Il existe trois classes de bases :

1° *Les bases monoatomiques.* — Découvertes les premières et admises aujourd'hui dans toutes les combinaisons salines, elles sont pourtant fort rares, et l'argent est le seul métal qui, en toute circonstance, produise un oxyde monoatomique AgO. Les autres bases, telles que la baryte et l'oxyde de plomb, exigent des conditions particulières pour fournir des oxydes monoatomiques BaO et PbO.

Ces bases résultent de 1 équivalent de métal et de 1 équivalent d'oxygène. Elles se combinent à 1 équivalent d'acide, et constituent ordinairement les sels neutres.

2° *Les bases polyatomiques.* — Elles résultent de l'union de plusieurs équivalents de métal et d'oxygène, ou bien autrement, de l'union de plusieurs équivalents de bases monoatomiques qui se superposent et se comportent, dans leur combinaison, avec les acides, comme un seul équivalent. Ainsi 3MgO constitue un seul équivalent de base polyatomique; il en est de même de 3CuO, et sans doute aussi de 3Hgo, 3Pbo, etc.

Ces bases tendent ordinairement à former des sels acides.

3° *Les bases hydriques.* — Elles résultent de l'union d'une base monoatomique à 1 ou plusieurs équivalents d'eau : ainsi MgO, HO : MgO, 4HO ; CuO, HO; CaO, HO; BaO, HO, constituent autant de bases hydriques. Elles tendent à entrer dans les combinaisons avec toute leur eau : cette eau se conserve surtout en présence des acides faibles.

Les bases hydriques tendent à former des sels neutres; leur union aux acides hydriques donne lieu aux différents états de l'eau saline, désignée sous le nom d'eau d'hydratation, de cristallisation, de constitution, etc.

Il existe trois classes d'acides :

1° *Les acides monoatomiques.* — Ils résultent de l'union d'un métal ou d'un métalloïde à l'oxygène SO^3, CrO^3, IO^5, etc. Ils se combinent aux bases dans une proportion simple; la base contient ordinairement 1 équivalent de métal, si elle est monoatomique.

2° *Les acides polyatomiques.* — Cette classe contient les acides de la constitution la plus variée. Elle comprend d'abord les acides minéraux ou organiques qui résultent de l'union de plusieurs acides différents, et qui ont été désignés sous le nom d'acides bibasiques et polybasiques.

Cette classe renferme encore les acides minéraux de constitution assez irrégulière qui se rattachent à un même métal ou à un même métalloïde.

Pour comprendre la constitution de ces derniers acides, il faut admettre qu'il existe pour chaque métal, pour chaque métalloïde, une combinaison primitive, unique, qui renferme la plus forte proportion d'oxygène; ainsi, l'acide sulfurique pour les acides du soufre SO^3, l'acide perchlorique pour les acides du chlore ClO^7, etc. Cette combinaison primitive est un acide monoatomique. Elle est ordinairement en rapport avec un acide dérivé, également monoatomique, dans lequel le métalloïde remplace l'oxygène en

proportion équivalente ; ainsi, ClO^7 est en rapport avec ClO^5 par la substitution de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent d'oxygène.

$$ClO^7 - ClO^6, Cl = 2ClO^3;$$
$$SO^3 - SO^2, S = 2S^2O^2.$$

La combinaison, ainsi modifiée par substitution, s'unit à la combinaison primitive, et donne naissance à une série d'acides polyatomiques très-variés, dans lesquels on trouve toujours le même métalloïde ou le même métal, uni à des proportions variables d'oxygène.

3° *Les acides hydriques.* — Ces acides sont susceptibles d'entrer dans les combinaisons salines, avec 1 ou plusieurs équivalents d'eau qui se trouvent conservés dans le sel. L'acide hydraté forme ainsi un composé bien distinct, même après la combinaison de l'acide anhydre. C'est de la sorte que l'acide sulfurique à 1 équivalent d'eau forme un acide différent de SO^3, et transporte son équivalent d'eau dans plusieurs sels. L'acide oxalique présente de même deux acides C^2O^3HO, et $C^2O^3, 3HO$, qui peuvent entrer l'un et l'autre dans les combinaisons, en conservant leur eau tout à fait intacte.

29. — Sur les chlorates; par A. WAECHTER (*Journal für praktische Chemie*, t. XXX, p. 321).

A l'exception du chlorate de potasse, les chlorates n'avaient pas encore été étudiés avec tout le soin que méritent les composés d'un acide aussi important que l'acide chlorique. Le travail de M. Waechter est venu combler cette lacune.

Le chlorate de soude NaO, ClO^5 est anhydre. Il fond à une température voisine de celle à laquelle fond le chlorate de potasse, dégage comme celui-ci de l'oxygène, et laisse un chlorure de sodium présentant une réaction alcaline.

Le chlorate de lithine LiO, ClO^5, HO se présente sous forme d'une masse cristalline étoilée blanche, déliquescente, qui fond déjà à 50 degrés et dégage à 140 degrés de l'eau, de l'oxygène et un peu de chlore. Le résidu de chlorure de lithium est alcalin.

Le chlorate d'ammoniaque AzH^4O, ClO^5 cristallise en prismes. Soumis à la chaleur, ce sel se décompose brusquement à 102 degrés avec production d'une lumière rouge; mêlé avec des substances combustibles, il détone par le choc.

Le chlorate de baryte BaO, ClO^5, HO cristallise en prismes rhom-

boïdaux avec production de lumière. Il perd à 120 degrés son eau de cristallisation ; à 250 degrés il commence à dégager de l'oxygène ; au delà de 400 degrés, il fond et laisse échapper tout son oxygène avec quelques traces de chlore. Si l'action de la chaleur est brusque, le sel se décompose avec détonation ; mêlé avec des corps combustibles, il détone par le choc. Le chlorate de baryte communique à la flamme de l'alcool une couleur verte très-intense.

Le chlorate de strontiane SrO, ClO^5, soumis à la chaleur, décrépite, fond et dégage son oxygène avec quelques traces de chlore. Ce sel mélangé avec des substances combustibles détone par le choc ; il est déliquescent.

Le chlorate de chaux CaO, ClO^5, 2HO fon dun peu au delà de 100 degrés et perd son eau de cristallisation. Le sel déshydraté éprouve la fusion ignée et donne son oxygène avec des traces de chlore. Le chlorate de chaux est soluble dans l'alcool et communique à sa flamme une couleur rouge,

Le chlorate de magnésie MgO, ClO^5, 6HO fond à 40 degrés et commence à 120 degrés à perdre de l'eau, de l'oxygène et du chlore. Le résidu est un mélange de magnésie et de chlorure de magnésium ; à une chaleur plus forte il ne reste que de la magnésie. Ce sel est déliquescent et soluble dans l'alcool.

Les chlorates de protoxyde de manganèse et de fer n'ont pu être obtenus à l'état solide ; en évaporant leur solution, il se dégage de l'oxygène, du chlore, et le métal est peroxydé.

L'hydrate de protoxyde d'étain se dissout dans l'acide chlorique aqueux. Le produit se transforme, au bout de quelques minutes, avec une violente détonation et développement de chaleur, en une masse gélatineuse composée de chlorure d'étain, d'oxyde d'étain hydraté et d'acide chlorique libre.

Les chlorates de zinc, de nickel, de cobalt et de cuivre contiennent 6 équivalents d'eau de cristallisation. Ces chlorates sont tous déliquescents et solubles dans l'alcool ; au-dessous de 80 degrés, ils fondent, et se décomposent déjà vers 100 degrés. Le chlorate de cuivre, chauffé à une température maintenue constante, donne une substance verte qui ne se décompose qu'à 260 degrés, et qui paraît être un oxychlorure basique.

Le chlorate de plomb PbO, ClO^5, HO perd son équivalent d'eau à 150 degrés ; à 230 degrés il se décompose en dégageant du chlore, de l'oxygène, et laisse un résidu noir mélangé de peroxyde et de chlorure

de plomb qui, soumis à une plus forte chaleur, dégage de l'oxygène et donne un chlorure de plomb jaune d'une composition constante.

Le chlorate d'argent AgO, ClO^5 fond à 230 degrés et commence à perdre de l'oxygène à 270 degrés, avec des traces de chlore. Après le dégagement d'oxygène il reste du chlorure d'argent. Chauffé brusquement, le chlorate d'argent se décompose avec explosion et production de lumière; mélangé avec des substances combustibles, il détone plus fortement que le chlorate de potasse. Dans un courant de chlore longtemps prolongé, le chlorate d'argent se décompose; il se dégage de l'oxygène et il se forme du chlorure d'argent et de l'acide perchlorique libre. L'ammoniaque donne, avec le chlorate d'argent, des cristaux prismatiques solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel $2AzH^3, AgO, ClO^5$ fond à 100 degrés en perdant l'ammoniaque; à une chaleur brusque il se décompose avec explosion et production de lumière. La solution aqueuse, traitée par la potasse, donne un précipité gris qui est l'argent fulminant de Berthollet.

Le chlorate de protoxyde de mercure Hg^2OClO^5 est anhydre; le *chlorate de bioxyde* contient 1 équivalent d'eau $HgO, {}^2ClO^5, HO$; mélangé avec des corps combustibles, ce dernier sel s'enflamme (déjà pendant qu'on le mélange) mais sans détonation; l'eau le décompose en un sel acide soluble et en un sel basique insoluble.

Le chlorate d'oxyde de cadmium $CdO, ClO^5 2HO$ fond à 80 degrés en perdant de l'eau, de l'oxygène et du chlore.

M. Waechter n'a pu obtenir le chlorate de bismuth isolé; la solution de l'oxyde de bismuth dans l'acide chlorique se décompose déjà par sa concentration dans le vide en donnant naissance à de l'acide hypochloreux et à un précipité de chlorure de bismuth basique.

30. — De la composition de quelques hydrates; par M. SCHAUFFNER (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LI, p. 168).

Avant d'être soumis à l'analyse, les hydrates étaient chauffés à $+$ 100 degrés, jusqu'à ce que leur poids devînt stationnaire. L'eau a été calculée par différence ou pesée dans un tube de chlorure de calcium. Il est à regretter que M. Schauffner n'ait pas indiqué dans son travail à quelle température l'eau pouvait être séparée des différents hydrates.

Chrome. — On obtient un hydrate d'oxyde de chrome à 4 équivalents d'eau $Cr^2O^3 + 4aq$, en précipitant le chlorure de chrome par

une solution de potasse en excès, et faisant bouillir jusqu'à ce que la liqueur surnageante devienne tout à fait incolore.

Si le chlorure de chrome est traité par un excès de potasse, de manière à redissoudre le précipité, l'hydrate d'oxyde de chrome, obtenu en ajoutant ensuite de l'acide hydrochlorique à la liqueur, contient 5 équivalents d'eau. Il a pour formule : $Cr^2O^3 + 5aq$.

L'hydrate d'oxyde de chrome précipité par l'ammoniaque a la même composition que ce dernier. Desséché seulement sur l'acide sulfurique, ce même hydrate paraît retenir 6 équivalents d'eau.

Manganèse. — Il a été impossible d'obtenir un protoxyde de manganèse exempt d'oxydes intermédiaires. Le protoxyde exposé à l'air s'était, au bout de plusieurs semaines, transformé en peroxyde hydraté noir, pour lequel M. Schauffner admet la formule : $2MnO^2 + aq$.

Lorsqu'on précipite le sulfate de protoxyde de manganèse par de l'hypochlorite de soude, et que l'on fait bouillir la liqueur, il se produit un précipité noir de peroxyde de manganèse hydraté. Ce précipité, d'abord lavé avec de l'acide nitrique étendu, puis avec de l'eau, ne contient que 1 seul équivalent d'eau pour 3 équivalents de peroxyde de manganèse $3MnO^2 + aq$.

En traitant une solution de sulfate de protoxyde de manganèse, d'abord par une solution de sel ammoniac en excès, puis par de l'ammoniaque, il se forme, dans la liqueur exposée pendant quelque temps à l'air, un précipité abondant, d'un brun de cuir, qui conserve cette couleur même après la dessiccation, et se représente par la formule : $Mn^2O^3 + 2aq$.

Bismuth. — Le bismuth ne paraît pas former d'hydrate d'oxyde.

En précipitant le nitrate de bismuth par la potasse ou l'ammoniaque en excès, on obtient un sel basique qui lui-même n'est pas d'une composition constante.

Cadmium. — La potasse produit un précipité blanc dans une solution de nitrate de cadmium. Si la liqueur est concentrée, ce précipité est un sel basique; si la liqueur est étendue, c'est l'hydrate d'oxyde $Cd\,O + aq$.

Étain.—Protoxyde d'étain.—En précipitant le chlorure d'étain par l'ammoniaque, on obtient, non pas un hydrate, mais un sel basique. L'hydrate d'oxyde s'obtient pur lorsqu'on précipite le chlorure d'étain par le carbonate de potasse. Le précipité lavé et séché

à une température qui ne dépasse pas + 80 degrés, a pour formule : $2SnO + aq$.

Le peroxyde d'étain préparé par l'étain et l'acide nitrique retient encore 3 pour 100 d'eau jusqu'à 150 degrés, il est formé de : $2SnO^2 + aq$.

Plomb. — En traitant le nitrate de plomb par une très-petite quantité de potasse, on obtient un précipité tout à fait insoluble dans l'eau. Par la calcination il laisse dégager des vapeurs nitreuses. De sa composition en centièmes se déduit la formule : $3PbO, AzO^5 + 2aq$.

L'acétate de plomb décomposé par la potasse, fournit l'hydrate $2PbO + aq$.

Lorsqu'on précipite l'acétate de plomb par l'acide chlorhydrique et que l'on traite le chlorure de plomb par l'ammoniaque, on n'obtient pas un hydrate d'oxyde pur, mais un sel basique assez riche en chlore.

Fer. — La formule de l'hydrate d'oxyde de fer $Fe^2O^3 + aq$, diffère de celle généralement admise : $2Fe^2O^3 + 3aq$.

L'hydrate de peroxyde de fer était préparé en précipitant le perchlorure de fer par l'ammoniaque en excès. Le précipité lavé à l'eau chaude a été séché entre des doubles de papier brouillard.

Cobalt. — L'hydrate d'oxyde de cobalt $CoO + aq$, s'obtient en traitant le chlorure de cobalt par une solution étendue de potasse. Si la solution du sel de cobalt est très-concentrée, il se produit un précipité pourpre; dans le cas contraire, le précipité est d'un rouge pâle.

Nickel. — En précipitant le nitrate de nickel par la potasse caustique, on obtient un précipité vert pomme, qui, étant desséché, se réunit en morceaux bruns d'un aspect gommeux.

Cet hydrate d'oxyde de nickel a pour formule : $4NiO + 5aq$.

Cuivre. — L'hydrate d'oxyde de cuivre préparé par la méthode ordinaire fut d'abord desséché sur la chaux à la température ambiante; chauffé ensuite à + 100 degrés, il conserva sa couleur bleue, et ne perdit que très-peu d'eau. Même à + 130 degrés, il n'offrit pas de changement sensible, tandis qu'il noircissait dès qu'on le chauffait dans l'eau bouillante.

L'auteur pense que ce phénomène tient à la présence d'une petite quantité d'acide carbonique que l'oxyde bleu absorbe avec une grande avidité. Cependant, soumis à l'analyse, cet oxyde ne donna que 1,7 pour 100 d'acide carbonique et 20 pour 100 d'eau.

L'oxyde de cuivre possède peut-être la propriété de retenir opi-

niâtrément, malgré les lavages, quelques centièmes des alcalis employés pour le précipiter. Ce fait, qui se remarque si fréquemment dans l'étude des oxydes métalliques, ne paraît pas avoir préoccupé M. Schauffner.

En précipitant le sulfate de cuivre par une quantité convenable d'ammoniaque, on obtient, suivant M. Schauffner, un sulfate de cuivre basique $SO^3 + 4CuO + HO$.

Ce sulfate ne se trouve pas au nombre de ceux étudiés par M. Denham Smith.

Mercure. — Le protoxyde de mercure préparé en traitant le calomel par une solution de potasse concentrée, ne contenait plus d'eau après sa dessiccation sur l'acide sulfurique.

En ajoutant de la potasse en excès à une solution de bichlorure de mercure, on obtient un précipité jaune qui perd encore de l'eau à 200 degrés, et a pour formule : $HgO + 3aq$.

Argent. — L'argent ne paraît pas former d'hydrate d'oxyde. Cependant, à $+50$ degrés, cet oxyde perd une quantité d'eau qui correspond à peu près à $\frac{1}{3}$ d'équivalent; à $+100$ degrés, il ne contient que des traces d'eau.

Platine. — Il n'a pas été possible d'obtenir un hydrate d'oxyde de platine pur. Tous les précipités obtenus étaient des combinaisons doubles.

Antimoine. — L'hydrate d'oxyde d'antimoine $Sb^2O^3 + 2aq$, a été préparé en chauffant jusqu'à l'ébullition une solution de sulfate d'antimoine dans la potasse; on ajoute ensuite à la liqueur du sulfate de cuivre jusqu'à ce que le liquide filtré donne avec les acides un précipité parfaitement blanc. Tout le liquide filtré est alors précipité par l'acide acétique.

31. — Mémoire sur la solubilité des sels; par M. POGGIALE (*Comptes rendus des séances de l'Ac. des Sciences*, t. XVIII, p. 1191).

Des différents sels que l'auteur a eu l'occasion d'étudier, le sulfate de baryte est le seul qui ait présenté la même solubilité à toutes les températures; presque tous les autres se sont montrés beaucoup plus solubles à chaud qu'à froid.

Les sels qui sont peu solubles par l'eau et le calorique, comme le sulfate de chaux, ont donné, dit M. Poggiale, à peu près les mêmes nombres de solubilité de 0° à 100 degrés. Ceux, au contraire, qui, comme l'alun et le borate de soude, sont très-solubles par le calo-

rique et peu solubles par l'eau, ont une solubilité beaucoup plus grande à chaud qu'à froid. Lavoisier avait fait déjà cette observation.

Si l'on compare les lignes de solubilité des cinquante-trois sels étudiés par M. Gay-Lussac et par M. Poggiale, on arrive aux résultats suivants : la solubilité de quinze sels peut être représentée par une ligne droite, c'est-à-dire qu'elle est proportionnelle à la température ; le chlorure de barium, le sulfate de potasse, le bicarbonate de soude, le cyanure jaune de potassium et de fer, le citrate de chaux, la baryte, etc.

La solubilité de trent-huit sels ne suit pas la même progression que la température, et forme, par conséquent, une ligne courbe. Le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le nitrate de potasse, le borate de soude, le chlorure de mercure, l'émétique, l'iodure de potassium, le chlorure de calcium, le bioxalate de potasse, etc., appartiennent à cette division. L'auteur fait observer, en outre, que chaque ligne a une marche particulière, et en quelque sorte indépendante.

Les lignes de solubilité du carbonate de soude et de l'azotate de cuivre sont remarquables en ce qu'elles sont concaves vers l'axe des abscisses (1).

Celle de la potasse du commerce et du foie de soufre est courbe et irrégulière, parce que ces produits sont formés de plusieurs sels. Cependant, la ligne de solubilité du phosphovinate de baryte, observée par M. Pelouze, est irrégulière.

La solubilité du sulfate de soude, du phosphovinate de baryte, du séléniate de soude et du sulfate de chaux, suit une marche singulière. En effet, au lieu d'augmenter, comme celle de la plupart des sels avec la température, elle est à son maximum à un certain degré du thermomètre La solubilité de ces sels est représentée par une ligne courbe formée de deux branches, et dont le point de rebroussement correspond au maximum de solubilité. Il est important de noter que ce maximum se trouve, pour les quatre sels, entre 33 et 40 degrés de température.

Les nombres de solubilité des sels qui contiennent beaucoup d'eau de cristallisation sont généralement très-élevés quand on augmente la température, et M. Poggiale croit pouvoir affirmer qu'ils forment toujours une ligne courbe.

(1) L'auteur décrit la solubilité d'un nitrate de cuivre anhydre ; ce sel n'existe pas.

32. — Faits pour servir à l'histoire des iodures; par M. Labouré (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. IV, p. 325).

M. Labouré a pris comme sujet de thèse l'étude de quelques réactions qui se rattachent aux iodures. Après avoir constaté que les iodures dissolvent l'iode en raison directe de la concentration de leur solution aqueuse, l'auteur de ce travail croit pouvoir déclarer que les iodures iodurés ne constituent point des combinaisons définies. Les faits et les considérations qui viennent à l'appui de cette conclusion, très-formellement déclarée, montrent que M. Labouré est bien loin de se rendre compte des influences que la dissolution peut exercer sur les combinaisons qui sont le mieux définies.

L'acide chlorhydrique concentré paraît décomposer les iodures alcalins solides; mais les faits allégués dans ce travail n'autorisent pas une conclusion générale; car, si après avoir fait bouillir les iodures avec l'acide chlorhydrique on y ajoute de l'alcool à 40 degrés, comme l'a fait M. Labouré, il est possible que le déplacement des acides se fasse uniquement sous l'influence du dissolvant alcoolique.

L'iodure de plomb, mis en ébullition avec l'acide chlorhydrique, laisse déposer des cristaux d'un jaune pâle, combinaison mixte d'iodure et de chlorure de plomb.

L'iodure de plomb ne se combine pas seulement à l'ammoniaque par la voie sèche, mais encore par la voie humide, pourvu que le contact dure quelques jours. Il en est de même du protoiodure de cuivre. Le biiodure de mercure ne paraît se combiner à l'iodure de potassium qu'en une seule proportion qui serait $2HgI + KI$. M. P. Boullay avait admis deux autres combinaisons dont M. Labouré conteste l'existence.

On obtient l'iodhydrate d'ammoniaque parfaitement blanc en exposant le sel, bien trituré, dans un courant d'air sec de $+20$ degrés à $+25°$. Si on veut le faire cristalliser, on le dissout dans l'ammoniaque liquide, que l'on chauffe, en fermant le matras qui contient le mélange. L'hydriodate cristallise par le refroidissement en petits cristaux que l'on sèche rapidement et qu'il faut enfermer dans un flacon soigneusement rempli.

33.—De la désulfuration des métaux; par M. E. Rousseau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1173).

Lorsqu'on soumet les sulfures métalliques à l'action simultanée de

l'air et de l'eau, en élevant plus ou moins la température, tout le soufre est converti en acide sulfureux, et le métal reste à l'état d'oxyde entièrement désulfuré. Les oxydes ainsi obtenus sont extrêmement divisés et s'écrasent sous la moindre pression.

Ce procédé a été mis en usage par M. de Ruolz pour obtenir l'oxyde d'antimoine, qu'il a proposé de substituer au blanc de céruse pour la peinture.

34. — Sur l'emploi de l'acide sulfureux, proposé par M. Berthier dans l'analyse chimique; par M. Boettinger (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LI, p. 397).

M. Berthier a proposé (*Annales de chimie et de physique*, t. 7, p. 74) l'emploi de l'acide sulfureux et du sulfite d'ammoniaque comme moyen de séparer plusieurs oxydes métalliques.

M. Boettinger a fait usage de cette méthode, et s'est assuré que si l'alumine et la glucine, prises isolément, se comportent en effet avec l'acide sulfureux et les sulfites, ainsi que M. Berthier l'a indiqué, la séparation de ces deux terres à l'aide de l'acide sulfureux ne réussit qu'incomplétement. L'alumine, précipitée d'une solution ferrugineuse par le sulfite d'ammoniaque à chaud, entraîne toujours, suivant M. Boettinger, une certaine quantité d'oxyde de fer.

Ce chimiste annonce encore qu'en faisant bouillir une solution d'un sel de protoxyde de manganèse avec du sulfite d'ammoniaque, il se forme un précipité ammoniacal qui ne présente pas une composition constante. Il en est de même des précipités obtenus lorsqu'on fait bouillir longtemps une solution de sulfate de zinc avec du sulfite d'ammoniaque.

Les précipités de nickel contiennent tous de l'ammoniaque. Un de ces précipités, analysé, a eu pour composition : $NiO, AzH^3, 2\,SO^2, 5HO$.

Les sels de cobalt donnent également des précipités ammoniacaux.

L'oxyde d'urane dissous dans l'acide nitrique n'est point précipité de sa dissolution par le sulfite d'ammoniaque; le précipité jaune qui se forme a, suivant M. Muspratt, la formule : $UrO^3, SO^2, 3HO$.

Lorsqu'on traite une solution de sulfite de cuivre par le sulfite d'ammoniaque contenant de l'acide sulfureux libre, il ne se forme pas de précipité; la liqueur est colorée en vert; chauffée à 60 degrés elle laisse déposer un sel cristallisé en lamelles blanches, lequel, à une

température plus élevée, se change en un sel rouge granuleux. Le sel blanc desséché sur l'acide sulfurique a pour formule : $2Cu^2O$, AzH^3, $3SO^2$, 9HO.

Le sel rouge, produit de la transformation du sel blanc à la température de l'ébullition, a déjà été analysé par M. Chevreul, qui lui assigne la formule $4Cu^2O$, $5SO^2 + HO$. Enfin le précipité obtenu en traitant une dissolution de sulfate de cuivre par le sulfite d'ammoniaque neutre, doit, selon M. Boettinger, être représenté par : $3Cu^2O$, $4SO^2$, 4HO.

35. — Sur un moyen d'obtenir certains métaux parfaitement purs; par M. Péligot (*Comptes rendus, etc.*, t. XIX, p. 670).

M. Péligot propose de préparer certains métaux à l'état de pureté en réduisant leurs chlorures par l'hydrogène. Cette méthode est applicable aux chlorures qui peuvent cristalliser et dont les métaux sont à la fois très-oxydables et peu fusibles; tels sont le fer, le cobalt, le nickel, etc. Les oxydes des mêmes métaux s'obtiennent par précipitation et retiennent, en cet état, de petites quantités de liqueurs salines au sein desquelles ils se forment. Il s'ensuit que la réduction des oxydes par l'hydrogène n'offre pas des garanties de pureté aussi grandes que si l'on partait du chlorure.

36. — Préparation des bicarbonates de soude et de potasse; par M. Behrens (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. IV, p. 464).

M. Behrens propose de combiner la préparation de l'acétate de potasse avec celle du bicarbonate. Il fait dissoudre le carbonate de potasse dans son poids d'eau et ajoute ensuite l'acide acétique jusqu'à ce que le dégagement gazeux commence à se faire. Il se produit un précipité de bicarbonate qui doit être exprimé dans un linge et lavé à l'eau froide.

37. — Moyen de reconnaître la proportion de soude mélangée à la potasse; par M. E. F. Anthon (*Journal de chimie et de pharmacie*, 3e série, 3e année. Mars 1844, p. 169).

Lorsqu'on veut évaluer la proportion de carbonate de soude contenue dans le carbonate de potasse, M. Anthon conseille de déterminer d'abord le titre alcalimétrique; on dissout ensuite le carbonate de potasse dans une solution saturée de bitartrate de potasse, puis

on y ajoute les quantités d'acide tartrique solide et pulvérulent nécessaires pour faire passer tout le carbonate dissous à l'état de bitartrate. Le précipité cristallin est reçu dans un tube gradué et forme une colonne dont la hauteur indique la richesse du sel en potasse. Le carbonate de soude qui serait mélangé resterait dissous et n'augmenterait pas le volume du précipité. M. Anthon donne à l'appui de son travail des tables à l'aide desquelles on arrive de suite aux proportions en centièmes.

38. — Moyen de reconnaître la falsification des potasses par la soude; par M. Pesier (*Journ. de chim.*, 3[e] série, 3[e] année. Octobre 1844, p. 310).

Le procédé analytique de M. Pesier se pratique en dissolvant la potasse à essayer, et filtrant la dissolution qui est ensuite évaporée et convertie en sulfate. A l'aide du perchlorate de baryte, on convertit le mélange de sulfate de soude et de potasse en perchlorate de ces deux bases. On évapore à siccité, puis on reprend par l'alcool absolu qui ne dissout que les perchlorates de soude et de baryte; les deux perchlorates sont transformés en sulfate. On ne conserve que le sulfate de soude, que l'on pèse.

Dans ce procédé bien connu, M. Pesier substitue l'alcool absolu à l'alcool ordinaire.

Il propose ensuite le moyen suivant, qui lui appartient en propre.

On convertit le carbonate de potasse en sulfate neutre que l'on concentre jusqu'à saturation : si le sel est exempt de soude, il possédera, à la température où on examinera sa solution saturée, une densité connue, que M. Pesier suppose invariable. Si le sel de potasse contient de la soude, comme le sulfate de soude restera tout entier dans la solution saturée de sulfate de potasse, il y produira un accroissement de densité que l'aréomètre permettra de reconnaître et de déterminer.

39. — Note sur le sel commun; par M. N. Larue du Barry (*Journ. de chim. médicale,* t. X, 2[e] série, p. 418).

Les Arabes vendent, sur le marché de Constantine, deux sels : l'un, désigné sous le nom de *sel de pierre,* constitue une variété de sel gemme; l'autre, appelé *sel des marais*, se présente sous forme de galettes plus ou moins larges, de 5 à 6 centimètres d'épais-

seur : il est recouvert d'un enduit vaseux d'un gris bleuâtre; sa cassure est canullaire et d'un gris sale : il est fortement hygrométrique.

M. Larue du Barry lui a trouvé la composition suivante :

Chlorure de sodium	78,0
— de calcium	1,0
Sulfate d'alumine	0,8
— de chaux	1,5
— de soude	2,7
Sulfate de chaux anhydre sous forme de petites pierres roulées	2,8
Matière argileuse	4,0
Perte	3,7
	100,0

40. — Mémoires sur l'extraction des sulfates de soude et de potasse des eaux de la mer; par M. Balard (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 706).

L'eau de la mer privée par l'évaporation du sel marin qu'elle contenait, arrive à l'état d'eau mère : c'est là que se rencontrent les matériaux que l'eau de la mer renferme en moindre proportion. Parmi ces matériaux, figure, au premier rang, le sulfate de magnésie. La proportion de ce dernier sel n'est pourtant pas aussi considérable qu'on pourrait le croire, d'après les analyses de Bouillon-Lagrange et Vogel. M. Balard assure que le sulfate contenu dans les eaux de la mer, évalué en sulfate de soude, ne représente que le $\frac{1}{7}$ du chlorure de sodium, au lieu du $\frac{1}{4}$, comme semblaient l'établir les travaux antérieurs.

Les recherches de M. Balard ont eu pour objet d'extraire le sulfate des eaux de la mer à l'état de sulfate de soude. Comme ce dernier vaut à peu près quinze fois plus que le sel marin, on comprend tout l'intérêt qui s'attache à cette opération, qui peut remplacer le sel marin par une quantité correspondante de sulfate de soude.

Il faut remarquer, toutefois, que les sels de chaux contenus dans les eaux de la mer enlèvent une partie de l'acide sulfurique, forment du sulfate de chaux, et réduisent ainsi le sulfate de soude retenu dans les eaux mères au $\frac{1}{8}$ du chlorure qui peut être extrait.

La réfrigération des eaux mères donne lieu à un dépôt de sulfate de soude. Les oxydes du sulfate de magnésie et du chlorure de so-

dium subissent, sous l'influence du froid, un changement de position, et le sulfate de soude cristallise à la place du sulfate de magnésie. Cette décomposition résulte nettement des faits observés par Grenn, et des documents fournis par M. Berthier sur la saline de Montini.

Mais M. Balard n'a pas tardé à reconnaître que ce principe était d'une exécution à peu près impossible dans les conditions de température où se trouve le midi de la France; il a dû recourir à des principes différents, puisés dans l'étude de la solubilité de plusieurs sels dans l'eau. M. Balard formule ces principes de la manière suivante : « Lorsque deux sels diffèrent par leur acide et par leur base, « et qu'une double décomposition entre eux est possible, la présence « d'un sel peut favoriser la solubilité d'un autre; quand ils ont au « contraire le même acide ou la même base, et que la double dé- « composition ne peut avoir lieu, la présence d'un sel diminue au « contraire la solubilité d'un autre, sauf le cas où la formation d'un « sel double donne naissance à un composé nouveau doué d'affinités « spéciales. » Ainsi, l'hydrochlorate de magnésie nuit à la solubilité du chlorure de sodium, à raison de l'acide commun; il nuit également, comme sel magnésien, à la solubilité du sulfate de magnésie. La solubilité du sulfate de soude est de même diminuée par la présence du sel marin en excès, tandis qu'elle est favorisée par l'hydrochlorate de magnésie.

Il résulte de ces différents faits : 1° qu'il faut éloigner des eaux mères l'hydrochlorate de magnésie qui faciliterait la solubilité du sulfate de soude dont il faut provoquer la cristallisation; 2° qu'il est à propos d'ajouter du sel marin, afin de diminuer la solubilité du sulfate de soude.

« Extraire du sulfate de magnésie des eaux mères, éliminer le « chlorure de magnésium, ajouter du sel marin en excès, voilà, dit « M. Balard, tout le secret. »

Une dissolution préparée, suivant ces principes, fournit déjà du sulfate de soude à + 10 degrés, à 0 degré; elle en donne les $\frac{8}{10}$ de ce qu'on pourrait en obtenir par une décomposition complète.

L'eau mère, riche en hydrochlorate de magnésie, est écoulée, car elle redissoudrait rapidement le sulfate de soude si la température venait à s'élever.

L'eau de mer concentrée à 16 ou 18 degrés du pèse-sel fournit aussi très-bien du sulfate de soude lorsque la température s'abaisse

de quelques degrés au-dessous de zéro. M. Balard utilise dans son opération le froid que produisent en se dissolvant le sulfate de soude et le sel marin. Il est parvenu également à agir sans le froid, en élevant au contraire la température des eaux mères. Ce procédé, tout différent du précédent, repose sur la propriété que possède le sulfate de soude de se déshydrater au sein des liqueurs anhydres, et de se combiner alors à d'autres sulfates; ainsi le sulfate de chaux précipite le sulfate de soude, en se combinant à lui; il en est de même des sulfates de soude et de magnésie. Le sel se dédouble ensuite en sulfate de magnésie plus soluble et en sulfate de soude qui cristallise.

Dans les eaux mères qui ont abandonné le sulfate de soude, se trouve encore un sel précieux pour les usages de l'industrie, un sel à base de potasse. L'eau de la mer contient à peu près $\frac{1}{2000}$ de sel de potasse, en calculant sur du sulfate de potasse.

En continuant l'évaporation des eaux de la mer aux rayons solaires, la potasse se dépose à l'état de sulfate double de potasse et de magnésie, contenant 6 équivalents d'eau de cristallisation. Du sulfate de potasse on passe au carbonate par la même série d'opérations qui fournit les soudes du commerce, en partant du sulfate de soude.

41. — Sur l'équivalent du calcium; par MM. Erdmann et Marchand (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 257).

MM. Erdmann et Marchand ont de nouveau tenté de déterminer avec une grande précision l'équivalent du calcium.

Après avoir renoncé à l'emploi du carbonate de chaux artificiel, dont la pureté n'est jamais absolue, quelque soin que l'on mette à sa préparation, les auteurs ont analysé le carbonate de chaux naturel.

100 parties du spath le plus pur renferment en moyenne 0,040 de matières étrangères (silice, oxydes de fer et de manganèse, traces de magnésie).

Chauffé à 200 degrés avant d'être calciné, ce carbonate naturel ne produit pas d'eau à cette température.

La moyenne de six analyses montre qu'il est composé de :

56,028	chaux.
43,972	acide carbonique.
100,000	

Avant MM. Erdmann et Marchand, on se rappelle que M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIV, p. 547), avait déjà trouvé pour le spath d'Islande :

56,07	chaux.
43,93	acide carbonique.
100,00	

De ces expériences on déduit, pour l'équivalent du calcium, les nombres 250,39 ou 250,99 (Dumas), l'acide carbonique étant représenté par 275.

42. — Du sulfure de calcium ; par M. H. Rose (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 478).

M. H. Rose a reconnu que le sulfure de calcium ne se dissout pas dans l'eau à l'état de sulfure de calcium, mais qu'il s'y décompose en sulfhydrate de sulfure de calcium et en chaux hydratée. M. Berzélius ayant pensé que ce mode de décomposition ne convenait qu'au sulfure de calcium obtenu par la calcination du sulfate de chaux avec du charbon, M. Rose a répété l'expérience avec le sulfure de calcium, préparé par l'action directive du gaz sulfhydrique sur la chaux, et il est arrivé absolument aux mêmes résultats.

43. — Sur la solubilité du sulfate de chaux ; par M. Lassaigne (*Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 129).

M. Lassaigne a constaté, ainsi que M. Berzélius l'avait établi déjà, que le sulfate de chaux se dissout en même proportion dans l'eau à + 10 degrés et à + 100 degrés. La solubilité du sel à ces deux températures est telle, qu'il exige 332 fois son poids d'eau. Ce nombre est différent de celui qui avait été indiqué par M. Poggiale, et ce dernier chimiste a cru devoir en faire la remarque. M. Lassaigne a repris ses expériences, et en a soutenu l'exactitude.

Les eaux de Paris et des environs qui contiennent le plus de sulfate de chaux n'en retiennent que 1,533 ; elles sont par conséquent loin d'en être saturées, puisque, d'après la solubilité établie par M. Lassaigne, elles pourraient en prendre 3 grammes par litre.

44. — Ciment particulier pour les dents (*Journ. de chim. médicale*, t. X, 2e série, p. 541).

M. Ostermaier propose de remplir les dents cariées avec un ciment composé de 13 parties de chaux caustique et 12 parties d'acide phosphorique anhydre, obtenu par la combustion du phosphore dans l'air sec. On fait le mélange rapidement et on l'introduit aussitôt dans la cavité dentaire parfaitement desséchée avec du coton.

45. — Sur la forme des cristaux du sulfate de soude et du sulfate de magnésie; par M. Malapert (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 699).

Des cristaux de sulfate de magnésie, obtenus en abandonnant à l'air libre une dissolution marquant 35 degrés de Beaumé, se disposent en trémies qui simulent des rhomboedres. Le même sel, obtenu d'une dissolution à 36 ou 37 degrés introduite dans des flacons fermés, se présente sous forme de prismes longs, remarquables par leur opacité et leur inflexion.

Ces deux sels, d'aspect si différent, retiennent la même quantité d'eau.

Le sulfate de soude donne lieu à un phénomène analogue; lorsqu'on le fait cristalliser dans le vide, on obtient des cristaux transparents, qui, exposés à l'air, deviennent subitement opaques.

46. — Chromates de magnésie (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, 3e série, p. 431).

MM. Malaguti et Sarzeau ont donné dans leur Mémoire sur les chromates alcalins les formules suivantes pour les chromates de magnésie.

Chromate cristallisé. . . . . CrO^3, MgO, 7HO.
Séché dans le vide. . . . . CrO^3, MgO, 5HO.

Chromate ammoniacal de magnésie :

$$CrO^3, MgO, CrO^3, AzH^4O + 6HO.$$

Le sulfate correspondant se représente par :

$$SO^3, MgO, SO^3, AzH^4O + 6HO.$$

47. — Des produits de décomposition du phosphate de magnésie; par M. Schaffner (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. L, p. 145).

Le phosphate de magnésie, pris pour point de départ de ces recherches, était préparé en mêlant à froid des dissolutions étendues de sulfate de magnésie et de phosphate de soude. Le mélange abandonné au repos pendant 24 heures, laisse déposer des cristaux aciculaires de phosphate de magnésie. Ce sel, desséché sur l'acide sulfurique, a perdu à 100 degrés, 29 pour 100 d'eau; à 180 degrés il a perdu 21,75 pour 100 d'eau, et 3,5 pour 100 par une forte calcination.

M. Schaffner a déduit de l'analyse de ce sel trois formules différentes suivant le degré d'hydratation :

PhO^5, $2MgO$, après une forte calcination.

PhO^5, $2MgO + HO$, sel chauffé de 180 degrés à 190 degrés.

PhO^5, $2MgO + HO + 6HO$, sel chauffé à 100 degrés.

PhO^5, $2MgO + HO + 6HO + 8HO$, sel desséché sur l'acide sulfurique à la température ordinaire.

Le phosphate calciné (PhO^5, $2MgO$) fut bouilli avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci cessât de rougir la teinture de tournesol. Il se forma une poudre blanche insipide et insoluble dans l'eau; soluble dans les acides faibles, et très-peu soluble dans l'acide acétique, ce qui distingue ce sel du phosphate primitif. Chauffé à 100 degrés, ce nouveau phosphate perd très-peu d'eau; à 180 degrés, il en perd 23 pour 100, et 9,10 pour 100 par une forte calcination. Les résultats de l'analyse ont donné :

PhO^5, $3MgO$, sel calciné.

PhO^5, $3MgO + 2HO$, sel chauffé à 180 degrés.

PhO^5, $3MgO + 2HO + 5HO$, sel desséché à 100 degrés.

48. — Sur les sels doubles formés par le sulfate de soude et les sulfates de la série magnésienne; par M. Arrott (*Philosophical Magazine*, série 3[e], vol. 24, p. 502).

Quand on abandonne à l'évaporation spontanée une solution de sulfate de soude mélangée en *proportions équivalentes* avec celle d'un sulfate de la série magnésienne, les deux sulfates cristallisent chacun à part, et il ne se produit pas de sel double.

Cependant le docteur Murray avait décrit un sulfate double de soude et de magnésie obtenu accidentellement dans la fabrication du sulfate de magnésie par l'évaporation de l'eau de la mer.

De son côté, M. Graham avait préparé une classe de sulfates doubles en mélangeant une dissolution concentrée de bisulfate de soude avec celle d'un sulfate de la série magnésienne.

M. Arrott vient de se procurer les sels doubles formés par le sulfate de soude avec les sulfates de magnésie, de zinc, de fer, de manganèse et de cuivre, en évaporant à une température de 55 degrés la dissolution saturée des deux sulfates mélangés en proportions équivalentes.

On se rappelle que déjà, vers 33 degrés, une solution de sulfate de soude laisse déposer ce sel à l'état anhydre ; c'est à cette circonstance que M. Arrott attribue la formation des sels doubles magnésiens. Au-dessous de cette température, le sulfate de soude possède une grande affinité pour l'eau ; et l'auteur admet que dans cet état d'hydratation le sel de soude n'est plus apte à former de combinaison double.

Les sels doubles magnésiens, étudiés par M. Arrott, s'obtiennent tous en cristaux bien définis. Le sulfate de soude et de cuivre donne seul des croûtes cristallines.

Les sulfates doubles de soude et de magnésie, de zinc, de fer, contiennent 4 équivalents d'eau. Ceux de cuivre et de manganèse 2 équivalents.

Le docteur Murray admettait que le sel de magnésie contenait 6 équivalents d'eau.

Ces sulfates doubles sont inaltérables à l'air, même à une température de + 100° ; ceux de magnésie et de manganèse décrépitent fortement quand on les chauffe ; ils sont tous fusibles, sans se décomposer, à une chaleur sombre, après avoir perdu leur eau de cristallisation ; mais vient-on à laisser évaporer spontanément à la température ordinaire la solution aqueuse du sel double, les sulfates qui le composent cristallisent séparément.

49. — Analyse des carbonates ammoniacaux de zinc et de magnésie, et observations sur le carbonate de magnésie; par M. A. P. Favre (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 474).

En agitant une dissolution de carbonate d'ammoniaque, qui tient en suspension du carbonate neutre de magnésie ou de la magnésie

blanche, et, filtrant, on obtient dans la liqueur un dépôt de cristaux prismatiques rectangulaires droits. Ces cristaux constituent un carbonate double qui a pour formule :

$$CO^2, AzH^3, HO + CO^2, MgO, 4HO.$$

Le même sel s'obtient très-bien en faisant un mélange de carbonate d'ammoniaque et de bicarbonate de magnésie en solution concentrée.

Traités par l'eau froide, ces cristaux perdent leur transparence, deviennent d'un blanc laiteux et présentent alors la composition du carbonate de magnésie.

$$CO^2, MgO, 3HO.$$

Bouillis avec l'eau jusqu'au départ complet du carbonate d'ammoniaque, ils se trouvent convertis en magnésie blanche.

$$2CO^2, 3MgO + CO^2, MgO, 4HO.$$

M. Favre s'est assuré qu'en précipitant du sulfate de magnésie par du carbonate de soude en présence d'une petite quantité d'eau, il obtenait non pas de la magnésie blanche, mais du carbonate neutre de magnésie : $CO^2, MgO, 3HO$. Le même précipité, lavé trois fois à l'eau bouillante, a donné encore la composition du carbonate neutre de magnésie. M. Favre ajoute que le précipité n'a jamais été filtré qu'après être demeuré douze heures dans le liquide au milieu duquel il avait été obtenu. Cette dernière circonstance a pu modifier non-seulement l'état physique du précipité qui est devenu grenu et cristallin, mais encore sa composition. En admettant qu'il se forme un précipité primitif de magnésie blanche, cette composition pourrait très-bien passer à l'état de carbonate neutre en présence du bicarbonate qui reste dissous dans les eaux de précipitation.

M. Favre a analysé un carbonate double de zinc et d'ammoniaque qu'il obtient en versant une dissolution concentrée de carbonate d'ammoniaque sur du carbonate de zinc récemment précipité; ce sel se représente par $CO^2, ZnO + CO^2, ZnO, AzH^3$.

Le sel se détruit sous l'influence de l'eau froide et de l'eau chaude en un carbonate de zinc qui se représente par $1\frac{1}{2} CO^2 + 3ZnO + ZnO, 3HO$.

50. — Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien; par MM. Malaguti et Sarzeau (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, 3e série, p. 431).

Les métaux de ces chromates ont été dosés par MM. Malaguti et Sarzeau, à l'aide de la déflagration d'un mélange de nitrate de potasse et de carbonate de soude; ils ont ainsi obtenu le métal à l'état d'oxyde qui a pu être dosé.

Le chrome, qui se trouvait à l'état de chromate alcalin, a été converti en oxyde de chrome et dosé sous cette forme. Ils ont remarqué dans ce dosage que l'oxyde de chrome obtenu par précipitation retenait opiniâtrément une quantité assez forte de sel dissous dans le milieu où l'oxyde est précipité. Ainsi ce milieu contient-il du chlorure de potassium ou du sulfate de potasse, l'oxyde de chrome précipité contiendra inévitablement une portion de sulfate de potasse, ou de chlorure de potassium qu'aucun lavage ne pourra enlever. On évite cette cause vicieuse en redissolvant trois fois successivement dans l'acide chlorhydrique, l'oxyde de chrome déjà lavé et en précipitant par l'ammoniaque. Le chlorure d'ammonium se fixe à la place du chlorure de potassium, mais on l'enlève par la calcination.

Ces exemples remarquables d'une fixation insolite de substance soluble dans un précipité insoluble, nous semblent intéresser fortement l'analyse minérale, et peut-être aussi l'analyse organique. L'analyse des iodates de baryte et de cuivre présente des phénomènes semblables d'interposition moléculaire.

Quant à l'ammoniaque des combinaisons étudiées par MM. Malaguti et Sarzeau, elle a été dosée par le chlorure platinique.

Chromate basique de cuivre. — En mêlant deux dissolutions bouillantes de chromate de potasse neutre et de sulfate de cuivre, on obtient un précipité brun chocolat qui, après avoir été longtemps bouilli avec l'eau ne lui cède plus rien. C'est un chromate de cuivre qui a pour formule

$$CrO^3 + 4CuO + 5HO.$$

Si l'on fait une bouillie claire de ce chromate avec de l'eau, et qu'on y dirige ensuite un courant de gaz ammoniac, le chromate se dissout et donne une liqueur verte et limpide, qui, portée dans un mélange réfrigérant, abandonne des cristaux prismatiques à base rhombe d'une belle couleur verte foncée.

Ces cristaux se décomposent à l'air en perdant de l'ammoniaque, l'eau les détruit en chromate de cuivre basique, et en un autre chromate de cuivre ammoniacal soluble.

Ces cristaux, chauffés dans un tube de verre, se décomposent en lançant de petits fragments qui produisent chacun une étincelle.

Leur composition se représente par

$$2CrO^3 + 3CuO + 5AzH^3 + 2HO.$$

Les eaux mères du sel précédent, après avoir été exposées à un froid très-vif qui les débarrasse de presque tout le chromate de cuivre ammoniacal, peuvent abandonner un oxyammoniure de cuivre de composition très-remarquable. Ces eaux mères doivent être placées au milieu d'un mélange de chaux et de sel ammoniac produisant incessamment du gaz ammoniac, au-dessus de la chaux vive et recouvertes d'une cloche; en un mot elles doivent être évaporées dans une atmosphère sèche et ammoniacale.

Ce composé se présente sous forme de longues aiguilles prismatiques, déliées, d'un bleu pur; il est déliquescent, décomposable par l'air et par l'eau.

La chaleur le décompose en donnant un résidu de cuivre métallique. Ces cristaux, chauffés au-dessus d'une lampe à alcool, se mettent en ignition. Dès que ce phénomène a commencé par un point, il gagne toute la masse, bien que l'on retire la lampe. Il reste du cuivre métallique disposé en petits tubes et pointillé d'oxyde.

Pour que ce phénomène ait lieu, nous pensons qu'il faut que l'oxyammoniure de cuivre ait le contact de l'air; l'ammoniaque rencontre alors l'oxygène atmosphérique et se combine à lui à la faveur d'un corps catalytique qui est le cuivre métallique.

Ce composé a pour formule

$$CuO, 2AzH^3 + 4HO.$$

M. R. Kane a décrit un oxyammoniure de cuivre provenant du chlorure de cuivre et d'ammonium qui aurait pour formule :

$$3CuO, 2AzH^3 + 6HO.$$

L'oxyammoniure de MM. Malaguti et Sarzeau est celui qui se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde de cuivre. Mais dans cette réaction il se forme un peu d'acide nitreux, à la faveur sans doute de l'oxygène de l'air.

L'acide chromique en excès et le carbonate de zinc donnent un chromate de zinc basique, qui se produit également par la double décomposition d'un sel de zinc et d'un chromate soluble.

Ce sel se représente par $CrO^3, 4ZnO + 5HO$.

On l'attaque difficilement par l'ammoniaque, en raison de l'état grenu et cristallin sous lequel il se présente. On enferme le chromate dans un flacon avec de l'eau; on y fait passer du gaz ammoniac, puis on agite; l'ammoniaque s'absorbe durant 24 heures environ; on y dirige un nouveau courant jusqu'à ce que le gaz ne soit plus absorbé. Le chromate basique se trouve ainsi dissous: on ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'un précipité commence à apparaître. On fait passer de nouveau des courants d'ammoniaque, et l'on finit par obtenir une bouillie cristalline de petits cristaux cubiques jaunes, solubles dans l'ammoniaque.

Ils se décomposent à l'air et dans l'eau en reproduisant le chromate basique de zinc; pour les purifier de l'oxyde de zinc ammoniacal qui pourrait y adhérer, on le lave avec de l'alcool et ensuite avec de l'éther.

Ils ont alors pour formule:

$$CrO^3 + ZnO + 2AzH^3 + 5HO.$$

En soumettant les eaux mères qui ont fourni le composé précédent à la même épreuve que les eaux mères du chromate de cuivre ammoniacal, on obtient un composé cristallin qui consiste en hydrate d'oxyde de zinc de la formule suivante:

$$ZnO + HO.$$

Ammoniaque et chromate basique de cadmium. — L'acide chromique et l'oxyde de cadmium donnent un sel acide, dans les mêmes circonstances où l'oxyde de zinc donne un sel basique.

Mais lorsqu'on décompose un sel neutre de cadmium par le chromate neutre de potasse, on obtient un chromate basique de cadmium: ce chromate, d'un beau jaune orangé, peu soluble dans l'eau qu'il colore néanmoins avec intensité, a pour formule:

$$2CrO^3 + 5CdO + 8HO.$$

Le sel ammoniacal se forme encore plus difficilement que le chromate de zinc basique, mais par le même procédé.

Il se représente par :

$$CrO^3 + CdO + 2AzH^3 + 3HO.$$

En versant une solution ammoniacale de sulfate de cadmium dans l'alcool, on obtient un sulfate ammoniacal de formule analogue au chromate

$$SO^3 + CdO + 2AzH^3 + 4HO.$$

Le sulfate contient 1 équivalent d'eau de plus que le chromate.

Ammoniaque et chromate basique de nickel.—L'acide chromique et l'oxyde de nickel donnent un chromate acide : par double décomposition on obtient ce chromate basique.

Il est amorphe, d'une couleur de tabac d'Espagne.

Sa formule est : $CrO^3 + 4NiO + 6HO$.

Le chromate se convertit facilement par l'ammoniaque en cristaux d'un vert jaunâtre, formés par un prisme rectangulaire droit, dont deux arrêtes verticales opposées sont tronquées par des facettes symétriquement placées.

Ce sel a pour formule :

$$CrO^3 + NiO + 3AzH^3 + 4HO.$$

Les eaux mères contiennent un oxyammoniure de nickel qui les colore en bleu ; mais ce composé ne peut être obtenu à l'état solide sans le décomposer en oxyde.

Le sulfate de nickel ammoniacal a pour formule :

$$SO^3 + NiO + 2AzH^3 + 2HO.$$

Le *chromate basique de cobalt*, obtenu par double décomposition, se représente par :

$$CrO^3 + 3CoO + 4HO.$$

L'action de l'ammoniaque sur ce sel a donné un mélange de plusieurs cristaux différents, que MM. Malaguti et Sarzeau ne sont point parvenus à séparer.

Action de l'ammoniaque sur les chromates acides. — Les disso-

lutions, dont le mélange a fourni des chromates basiques, contiennent des chromates acides qui se comportent avec l'ammoniaque ainsi qu'il suit :

Chromate acide de cuivre. — Lorsqu'on verse de l'acide chromique sur du carbonate de cuivre, il se forme un chromate insoluble basique, et un chromate soluble acide. Ce dernier ne peut pas s'obtenir à l'état solide : l'évaporation le décompose en chromate basique. Mais en examinant un volume déterminé de la dissolution on trouve qu'elle contient du bichromate de cuivre.

En versant de l'ammoniaque dans ce composé, on obtient le même sel qu'avec le chromate basique. Les eaux mères au lieu d'oxyammoniure contiennent du chromate d'ammoniaque.

Le chromate basique de zinc se dissout dans l'acide chromique, et forme un sel acide, liquide, qui a pour formule :

$$3CrO^3 + 2ZnO.$$

L'ammoniaque fournit avec ce liquide le même composé qu'avec le chromate basique de zinc ; il se forme en outre du chromate d'ammoniaque.

Le cadmium fournit un chromate acide incristallisable, de même formule que celui de zinc.

$$3CrO^3 + 2CdO.$$

L'ammoniaque fournit avec ce sel le même produit qu'avec le chromate basique ; il se forme en outre du chromate d'ammoniaque.

Le chromate acide de nickel est incristallisable ; il se présente par :

$$2CrO^3 + NiO.$$

Le gaz ammoniac y provoque la formation du produit déjà fourni par le chromate basique. Les eaux mères contiennent du chromate d'ammoniaque.

MM. Malaguti et Sarzeau résument ainsi leurs recherches : « Les « chromates acides et basiques de cuivre, zinc, cadmium et nickel, « soumis à l'action de l'ammoniaque et de l'eau, donnent des « produits analogues à ceux que l'on obtient par la même action sur « les sulfates neutres de ces mêmes oxydes, c'est-à-dire un chromate « d'oxyde d'ammonium combiné à de l'oxyde métallique, à de l'am- « moniaque et, en général, à de l'eau. Les produits accessoires sont

« de l'oxyammoniure métallique dans le cas des chromates basiques, « et du chromate d'oxyde d'ammonium ordinaire, dans le cas des « chromates acides. »

Les analyses de MM. Malaguti et Sarzeau fournissent d'utiles matériaux pour aborder d'une manière plus sûre la question des combinaisons salines ammoniacales. Les remarques qu'ils ont faites sur les matières solubles retenues par l'oxyde de chrome s'ajoutent à quelques faits qui ne tarderont pas sans doute à devenir nombreux : ces faits, qui ne se rattachent ni à l'action ordinaire des affinités chimiques, ni au nombre proportionnel des combinaisons, offrent un intérêt également théorique et pratique.

51. — Recherches sur la terre zirconienne; par M. HERMANN (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 75).

Pour préparer la zircone on emploie ordinairement le zircon ou l'hyacinthe. Le minerai, parfaitement pulvérisé, est fondu et calciné avec quatre fois son poids de soude caustique. La matière calcinée est traitée par l'acide chlorhydrique, et la liqueur limpide est décantée de la portion de minerai non décomposée. On évapore la solution acide jusqu'à siccité, à une chaleur modérée, et le résidu est repris par l'eau acidulée d'acide chlorhydrique. La silice étant insoluble, est ainsi séparée. La liqueur filtrée est traitée par l'ammoniaque, qui précipite l'hydrate de zircone souillé par des traces d'alumine et d'oxyde de fer. On dissout, dans l'acide chlorhydrique, ce précipité, bien lavé, et la solution, convenablement évaporée, donne des cristaux stellaires de chlorure de zirconium basique. Après avoir lavé ce sel dans un peu d'alcool, on le redissout dans l'eau pour le faire cristalliser de nouveau.

Quand le minerai zirconifère est moins pur, on ne réussit pas à obtenir, sans une perte considérable, le chlorure de zirconium cristallisé. Dans ce cas, le meilleur moyen consiste à traiter la liqueur séparée de la silice, non plus avec l'ammoniaque, mais avec un excès de sulfate de potasse cristallisé et à la porter jusqu'à l'ébullition en l'agitant continuellement. Le liquide ainsi saturé de sulfate de potasse est ensuite séparé encore chaud de la portion de sulfate de potasse non dissoute. Pendant le refroidissement de cette solution, il se dépose un précipité blanc, floconneux, de sulfate de zircone sexbasique. Comme la solution renferme encore une quan-

tité notable de zircone, on la traite par le carbonate de potasse, jusqu'à ce qu'elle ne présente plus qu'une très-légère réaction acide; on la sature de nouveau avec du sulfate de potasse, on la chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on la laisse refroidir. Il se dépose une nouvelle quantité de sulfate de zircone sexbasique. Le sulfate de zircone ainsi obtenu, est fondu avec le double de son poids d'hydrate de soude, les parties solubles sont enlevées par l'eau, et la zircone insoluble qui reste est dissoute par l'acide chlorhydrique. Cette solution est enfin précipitée par l'ammoniaque, le précipité est bien lavé et redissous par l'acide chlorhydrique. Le chlorure de zircone ainsi produit, est soumis à plusieurs cristallisations.

En calcinant un mélange de zircone et de charbon dans un courant de chlore, on peut préparer le chlorure de zirconium volatil.

Pour séparer l'oxyde de fer, M. Hermann a mis en usage la méthode de M. Berthier, laquelle consiste à traiter la solution de chlorure de zirconium ferrugineux par le sulfite d'ammoniaque et à précipiter la zircone par l'ébullition.

Précipitée de ses dissolutions au moyen de l'ammoniaque, la zircone s'empare des produits organiques qui se trouvent dans l'eau : c'est ce qui explique pourquoi l'hydrate de zircone noircit par l'action de la chaleur, et pourquoi il devient blanc après la calcination en donnant naissance à des phénomènes lumineux. Lorsque le liquide, dans lequel la zircone se précipite, renferme des oxydes métalliques (oxyde de cuivre, d'argent, etc.), solubles dans l'ammoniaque, la zircone se combine avec une certaine quantité de ces oxydes qui ne peuvent plus être séparés par un excès d'ammoniaque. La zircone cuprifère présente, après sa calcination, un aspect vert; la zircone argentifère devient noire. Lorsqu'on emploie des carbonates alcalins ou des alcalis caustiques pour précipiter la zircone, celle-ci retient quelques centièmes des alcalis que l'eau n'enlève plus.

La *zircone potassifère*, obtenue par voie de précipitation, se compose de 96,89 de zircone et de 3,11 de potasse. Elle est plus blanche et d'un aspect plus mat que la zircone pure. Elle ne présente pas de phénomènes lumineux par la calcination.

Il ressort de là que, pour avoir la zircone pure, il est absolument indispensable de n'employer d'autre précipitant que l'ammoniaque.

La zircone pure, ainsi que la zircone potassifère, est, après la

calcination, insoluble dans les acides faibles. L'une et l'autre deviennent solubles lorsque, étant bien pulvérisées, elles sont traitées par un mélange en excès de parties égales d'acide sulfurique concentré et d'eau.

La zircone est insoluble dans un excès d'alcali caustique.

M. Hermann a déduit la composition de la zircone de celle du chlorure de zirconium Zr^2Cl^3. En remplaçant le chlore par l'oxygène on a Zr^2O^3; Zr étant égal à 420,20.

L'hydrate de zircone Zr^2O^3, 3HO précipité par l'ammoniaque caustique, est blanc, translucide, et s'amasse facilement aux parois du vase. Après la dessiccation, l'hydrate de zircone se présente sous formes de parcelles jaunes, vitreuses et rudes au toucher.

Lorsqu'on ajoute à la solution d'un sel de zircone neutre la solution d'un carbonate alcalin, on remarque les phénomènes suivants : les premières portions du sel alcalin ne produisent aucun changement dans la liqueur, mais en continuant à y ajouter de nouvelles portions, il se produit une effervescence occasionnée par un dégagement d'acide carbonique. L'alcali du carbonate s'empare d'une partie de l'acide du sel zirconien, et donne naissance à un sel zirconien basique soluble, et à de l'acide carbonique libre. En continuant encore l'addition du carbonate alcalin, le précipité qui s'est d'abord formé finit par se dissoudre complétement. Il se produit alors un sel double soluble de carbonate de zircone sexbasique, combiné probablement avec le bicarbonate de potasse. Les mêmes phénomènes ont lieu lorsqu'on emploie indifféremment le carbonate, le sesquicarbonate ou le bicarbonate de potasse, de soude ou d'ammoniaque. Cependant, lorsque la zircone est impure et qu'elle renferme quelques centièmes seulement d'alumine, d'acide titanique, etc., le précipité ne se dissout qu'en très-petites quantités dans un excès de carbonate alcalin.

Le carbonate de zircone sexbasique $2Zr^2O^3 + CO^2 + 6HO$, se présente sous la forme d'un précipité blanc floconneux qui se ramasse par la dessiccation. L'affinité de l'acide carbonique pour la zircone est extrêmement faible. Le carbonate de zircone humide laisse échapper de l'acide carbonique, même au contact de l'eau bouillante.

Lorsqu'on traite la solution d'un sel zirconien par l'acide phosphorique libre, on obtient un phosphate de zircone sous forme d'un précipité gélatineux, transparent, semblable au précipité gélatineux

d'alumine. Les phosphates alcalins neutres donnent naissance au même sel. Le phosphate de zircone n'est pas tout à fait insoluble dans l'acide phosphorique libre.

Le phosphate de zircone, obtenu par voie de précipitation au moyen du phosphate simple d'ammoniaqne, a pour formule : $2Zr^2O^3 + 3PhO^5$. Outre les sulfates de zircone décrits par M. Berzélius, on peut encore obtenir un sulfate sexbasique en traitant une solution concentrée d'un sel zirconien par une solution concentrée et bouillante de sulfate de potasse. Le sulfate de zircone sexbasique se sépare par le refroidissement de la liqueur, sous forme d'un précipité blanc floconneux. Il est insoluble dans une solution de sulfate de potasse; cependant il se dissout en quantité assez notable lorsqu'on le lave sur le filtre avec de l'eau distillée.

Ce sel a pour formule : $6Zr^2O^3 + 3SO^3$, sa production repose sur la tendance du sulfate de potasse à former un sel acide et sur celle de la zircone à former un sel basique.

Le sulfite d'ammoniaque se comporte comme le carbonate avec les solutions de sels zirconiens. En effet, il donne d'abord un précipité de sulfite de zircone basique, qui se dissout dans un excès de précipitant. Par l'ébullition de la liqueur, l'acide sulfureux s'en va, et l'hydrate de zircone se sépare. Il est à remarquer que la solution de sulfite de zircone dans le sulfite d'ammoniaque n'est point décomposée par les alcalis caustiques, et si le sulfite est ferrugineux, les alcalis caustiques ne le précipitent pas davantage.

L'oxychlorure de zirconium s'obtient soit par l'évaporation d'une solution aqueuse de chlorure de zirconium, soit en dissolvant l'hydrate de zircone dans de l'acide chlorhydrique en excès et en évaporant la dissolution. Dans les deux cas on obtient le sel cristallisé en prismes blancs, groupés en étoiles, d'un éclat soyeux.

Ces cristaux solubles dans l'eau et dans l'alcool renferment 42,02 pour 100 d'eau, et se représentent par la formule $2Zr^2O^3 + 3ClH + 24HO$.

On obtient un oxychlorure de zirconium tribasique en soumettant le sel précédent à l'action d'une chaleur modérée. Les cristaux deviennent opaques et insolubles dans l'eau sans perdre leur forme, en même temps qu'il se dégage de l'eau et de l'acide chlorhydrique.

Cet oxychlorure de zirconium basique a pour formule : $Zr^2Cl^3 + 2Zr^2O^3$.

52. — Sur l'équivalent du fer; par MM. L. SVANBERG et NORLIN (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXII, p. 270).

La méthode employée par M. Svanberg et M. Norlin consistait à oxyder le fer par l'acide nitrique, à calciner le nitrate et à réduire l'oxyde par l'hydrogène.

Les résultats de quatre analyses ont donné en moyenne 349,809 pour l'équivalent du fer.

53. — Préparation du perchlorure de fer; par M. GOBLEY (*Journ. de pharm.*, 3e série, 3e année. Avril 1844, p. 301).

Le procédé proposé par M. Gobley consiste à traiter la pierre hématite par de l'acide hydrochlorique concentré. Après plusieurs heures de contact à une douce chaleur, on laisse déposer, puis on filtre. La liqueur filtrée est ensuite évaporée à la température de l'eau bouillante; il faut éviter avec soin le contact des vapeurs aqueuses qui amèneraient une formation d'oxychlorure. Lorsqu'une goutte du liquide évaporé peut se figer par le refroidissement, on le coule dans des vases plats légèrement graissés, que l'on a soin de tenir hermétiquement fermés, puis on détache le chlorure solide et on l'enferme dans des flacons.

Le chlorure absorbe très-rapidement l'humidité de l'air, mais il offre une composition constante, et se conserve très-bien dans des flacons exactement bouchés.

Il renferme les proportions suivantes :

Fer.	26,86
Chlore.	52,58
Eau.	20,56.

La formule Fe^2Cl^3, 5HO, conduirait à une proportion d'eau égale à 21,9 pour 100.

M. Fritsche a décrit un sesquichlorure de fer qui contiendrait en effet 5 équivalents d'eau. M. Mohr a décrit un autre hydrate qui en renfermerait 12 équivalents. Suivant M. Fritsche, la proportion d'eau pourrait varier encore, et se représenter par 10 ou 11 équivalents.

54. — Recherches sur les acides métalliques; par M. Ed. Frémy (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 361).

Ce travail contient des détails d'analyse et de préparation sur des résultats annoncés depuis plusieurs années.

M. Frémy assure que le peroxyde de barium se combine avec certains oxydes comme ceux de plomb ou de fer, à une température de + 250 à 300 degrés. Se forme-t-il alors simplement du ferrate ou du plombate de baryte? M. Frémy ne s'explique pas davantage, et se contente de signaler des difficultés qu'il n'a pas surmontées, et qui ne lui permettent pas de publier actuellement ses résultats.

Aluminate de potasse. — On dissout dans la potasse de l'alumine précipitée par le carbonate d'ammoniaque, ou bien on fond au creuset d'argent de l'alumine anhydre avec de la potasse en excès. La dissolution est évaporée dans le vide, et laisse déposer des cristaux durs et brillants d'aluminate de potasse.

Ce sel est blanc, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; une certaine quantité d'eau le décompose, et précipite une partie de l'alumine presque pure.

Sa composition lui assigne pour formule :

$$Al^2O^3, KO + 3HO.$$

Il se déshydrate à une température qui n'est pas déterminée, et devient alors insoluble en partie.

Lorsqu'on veut le redissoudre, il faut tenir l'eau alcaline, sous peine de décomposer partiellement le sel.

L'aluminate de soude cristallise moins bien que celui de potasse; sa composition reste à déterminer, ainsi que celle des autres aluminates qui sont tous insolubles, et ne présentent, dit M. Frémy, que peu d'intérêt.

Acide ferrique. — Le peroxyde de fer ne paraît pas se combiner avec les alcalis en proportion définie; mais dans certaines circonstances d'oxydation, analogues à celles qui produisent les acides du manganèse, le fer donne aussi naissance à une combinaison qui rappelle les caméléons.

Lorsque l'oxyde de potassium en fusion passe à l'état de peroxyde en présence du sesquioxyde de fer, ce dernier forme le composé désigné par M. Frémy, sous le nom de ferrate de potasse.

On peut chauffer directement, dans un creuset de fer, un mélange de sesquioxyde de fer et de peroxyde alcalin ; on peut encore calciner, dans un creuset de fer, un mélange de sesquioxyde de fer, de nitre et de potasse (les proportions ne sont point indiquées). Le fer métallique fournit directement du ferrate ; pour atteindre ce résultat, on introduit dans un creuset de Hesse 5 grammes de limaille de fer pur, on chauffe jusqu'au rouge, puis on projette 10 grammes de nitre fondu et pulvérisé. Il faut agir avec précaution et redouter les projections.

Dans les différentes réactions qui précèdent, le ferrate de potasse se trouve mêlé de peroxyde de potassium.

La préparation la plus avantageuse consiste à précipiter par la potasse ou l'ammoniaque du peroxyde de fer, qui est ensuite bien lavé ; on le suspend dans de la potasse concentrée, où l'on dirige un courant de chlore qui ne doit pas être trop rapide. Il faut entretenir toujours un excès d'alcali, en ajoutant des fragments de potasse. Néanmoins, une solution alcaline trop concentrée absorberait moins bien le chlore.

La réaction se signale par une teinte d'un rouge pourpre : si la potasse est en grand excès, il se dépose une poudre noirâtre qui consiste en ferrate susceptible de se dissoudre, avec sa teinte caractéristique, dans une liqueur moins alcaline. On sépare le ferrate de potasse du chlorure de potassium qui se trouve entraîné dans la précipitation, en le dissolvant dans l'eau et le précipitant de nouveau par la potasse concentrée.

On ne peut jeter le sel sur un filtre ; le contact des substances organiques le décomposerait ; mais en le disposant sur des morceaux de porcelaine dégourdie, l'eau s'absorbe, le sel se dessèche et est alors introduit dans de petits tubes que l'on ferme à la lampe.

La dissolution du ferrate de potasse se décompose spontanément, dégage de l'oxygène, abandonne de la potasse caustique, et dépose du sesquioxyde de fer. Dans le vide, la décomposition semble plus rapide. La présence des corps divisés accélère la décomposition du sel, aussi la formation d'une petite quantité de peroxyde de fer provoque-t-elle une destruction très-rapide, que l'on ne peut même arrêter qu'en décantant la liqueur.

Les hypochlorites donnent de la stabilité au ferrate de potasse ; le chlore, en excès, le décompose. Il en est de même de l'ammoniaque, qui dégage de l'azote.

Les acides séparent tous l'acide ferrique, qui se décompose aussitôt en oxygène et en sesquioxyde de fer. Il en résulte une décoloration instantanée, qui caractérise les ferrates.

L'acide hydrochlorique donne naissance à un dégagement de chlore.

M. Frémy a déterminé le rapport de l'oxygène au peroxyde de fer, dans le composé qu'il a désigné sous le nom de ferrate de potasse. Cette combinaison, additionnée d'une petite quantité d'eau, qui en facilite la décomposition, est introduite dans l'appareil appliqué par Lavoisier à l'analyse de l'air par le mercure. On chauffe jusqu'à l'ébullition de l'eau, et la liqueur se trouve entièrement décolorée. Des analyses assez divergentes, où les différences dans la proportion d'oxygène s'élèvent jusqu'à 5 pour 100, rapprochent le composé ferrique d'une formule qui se traduirait par $Fe\,O^3$.

M. Frémy a trouvé les autres ferrates encore plus rebelles à l'analyse.

Le ferrate de soude se forme comme celui de potasse; mais ne se précipite point par un excès d'alcali.

Le ferrate de baryte est insoluble et semble assez fixe; il se présente avec l'aspect d'un précipité pourpre qui peut se laver sur un filtre. Il offre une particularité intéressante en ce qu'il se dissout dans l'acide acétique affaibli, et le colore en rouge. M. Frémy a toujours trouvé dans le sel un excès de carbonate de baryte et de baryte caustique. Les proportions se rapprochaient néanmoins de la formule FeO^3BaO. Il n'est point question ici de l'équivalent d'eau signalé par M. Schmidt.

Quant aux autres ferrates, ils sont insolubles et présentent, suivant M. Frémy, peu d'intérêt.

M. Frémy rappelle que l'oxyde de zinc peut se combiner aux alcalis; mais il lui a été impossible de produire des zincates à volonté. Dans certains cas, il a produit du zincate de potasse cristallisé en longues aiguilles, en traitant une dissolution aqueuse de zincate de potasse par de petites quantités d'alcool; mais ce sel ne s'est pas reproduit constamment.

L'oxyde de zinc gélatineux et hydraté est seul soluble dans la potasse caustique; si on le déshydrate par l'ébullition, il ne se dissout plus. M. Frémy remet l'étude des zincates à l'époque où il pourra obtenir facilement ces sels cristallisés et bien définis.

55. — Solubilité des métaux dans les sels de peroxyde de fer; par M. James Napier (*Philosophical Magazine*, série 3[e], vol. 24, p. 365).

En cherchant à obtenir le cuivre que contiennent les eaux qui coulent en abondance dans les mines de Pary (Anglesea), M. James Napier s'est trouvé amené à étudier l'action de différents métaux sur les sels de peroxyde de fer; il a vu que le cuivre, l'argent, l'étain, le cadmium, le plomb, l'antimoine, l'arsenic, le bismuth, le cobalt et le nickel se dissolvent très-bien dans le perchlorure et le persulfate de fer, ces sels neutres sont alors ramenés à l'état de sels de protoxyde.

La chaleur favorise cette réaction, qui s'opère souvent en quelques minutes.

Pour chaque équivalent de peroxyde de fer employé, il se dissout ordinairement 1 équivalent de métal, à moins cependant que le métal ne forme un sel basique; c'est ce qui arrive quand on traite le cuivre ou le cadmium par le perchlorure de fer; 2 équivalents du métal se dissolvent pour chaque équivalent de perchlorure de fer, et l'on obtient alors un sous-chlorure de cuivre ou de cadmium.

Le platine est tout à fait insoluble dans les sels de fer.

Dans quelques expériences, l'or a diminué de poids après une ébullition prolongée avec les sels de peroxyde de fer; l'auteur ne dit rien de la pureté du métal employé.

M. Napier regrette de n'avoir pu consacrer plus de temps à l'étude de ces différentes réactions. Cette étude offre assez d'intérêt pour espérer qu'elle sera complétée.

56. — Sur les prétendues combinaisons de l'hydrogène avec le fer, le bismuth et le sulfure d'arsenic; par MM. Schlossberger et Fresenius (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. LI, p. 413).

M. Dupasquier avait avancé (*Comptes rendus*, t. XIV, p. 511), que le fer se combine avec l'hydrogène à l'état naissant, et qu'on obtient un *hydrogène ferré* en traitant ensemble le fer, l'acide sulfurique et l'eau.

MM. Schlossberger et Fresenius ont répété cette expérience et sont arrivés à constater que l'hydrogène ferré, ainsi obtenu, n'est autre chose que de l'hydrogène phosphoré mêlé d'hydrogène sulfuré. Ce qui expliquerait parfaitement pourquoi avec l'acier (fer

exempt de phosphore), M. Dupasquier n'obtenait pas *d'hydrogène ferré*. D'ailleurs les propriétés assignées à cette prétendue combinaison, savoir, de n'être pas décomposée par une solution de potasse, mais d'être décomposée par le chlore, le brome, l'iode, et quelques sels métalliques, sont celles de l'hydrogène phosphoré. Enfin, le gaz ne présente les caractères qui appartiennent au fer que lorsqu'il est imparfaitement lavé, et mélangé de parcelles ferrugineuses mécaniquement entraînées.

Quant à l'hydrure de bismuth dont la découverte avait été annoncée par M. Meurer, ce corps ne serait, selon MM. Schlossberger et Fresenius, autre chose que de l'hydrogène antimonié, provenant de ce que le bismuth du commerce est toujours antimonifère.

Enfin, ce que M. Meurer avait appelé une dissolution de sulfure d'arsenic et d'antimoine dans l'hydrogène, n'est, selon les mêmes chimistes, qu'un mélange d'hydrogène avec les gaz hydrogène sulfuré, hydrogène arsénié, et hydrogène antimonié, lesquels, étant brûlés, donnent des taches de sulfure d'antimoine et de sulfure d'arsenic.

57. — Mémoire sur une nouvelle série de sels doubles; par M. Poumarède (*Journal de pharmacie*. Juin 1844, p. 465).

En traitant un mélange formé de 2 parties de sulfate de protoxyde de fer et de 2 parties de sulfate ferrique, par 5 et 6 parties d'eau distillée, on obtient, suivant M. Poumarède, un sel particulier qu'il représente par :

$$Fe^2O^3, 3SO^3 + FeO, SO^3, + 10HO.$$

Lorsque le mélange des deux sels est effectué, après quinze ou vingt minutes de contact, la liqueur s'échauffe, et les deux sels se dissolvent en entier dans l'eau, qui serait insuffisante, s'ils étaient séparés.

La dissolution est évaporée avec précaution, et l'on obtient par le refroidissement une masse cristalline que l'on égoutte dans un entonnoir et que l'on redissout ensuite dans son poids d'eau distillée. La liqueur fournit alors des cristaux sous forme de longues aiguilles ou de cristaux prismatiques très-ténus.

Le sel de fer est le type d'une série saline dans laquelle la quan-

tité d'eau et de persulfate de fer restant la même, le protosulfate de fer peut être remplacé par du sulfate de zinc ou de cuivre.

Dans leur précipitation par les alcalis, ces combinaisons donnent des oxydes complexes où les deux oxydes du sel restent unis et se distinguent par des caractères particuliers. Les carbonates de potasse et d'ammoniaque déterminent dans la dissolution des précipités qui se redissolvent toujours dans un excès de réactif.

Il est à désirer que M. Poumarède publie sur la série saline qu'il signale, des détails d'analyse et de préparation qui en établissent la constitution d'une manière certaine, et permettent de reproduire, avec facilité, ces expériences intéressantes.

58. — **Recherches sur l'uranium;** par M. PÉLIGOT (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 682).

M. Péligot rappelle qu'il a attribué au protoxyde d'uranium U^2O^2 (1) deux rôles distincts : tantôt il s'unit aux acides comme base énergique, tantôt il agit comme un radical et se combine alors au chlore, au soufre, etc. C'est dans le but d'appuyer cette hypothèse combattue par M. Berzélius, que M. Péligot a entrepris l'analyse de nouveaux sels uraniques.

M. Berzélius admettait l'existence de trois sulfates d'urane, correspondant aux sulfates d'alumine : SO^3, U^2O^3; $2SO^3 + U^2O^3$; $3SO^3 + U^2O^3$.

U^2O^3 se comporterait, d'après M. Berzélius, comme l'alumine et les bases de constitution analogue.

En opérant dans les circonstances indiquées par M. Berzélius pour obtenir la combinaison à 3 équivalents d'acide sulfurique, M. Péligot a obtenu un sel qui a pour formule $2SO^3 + (U^2O^2)\,O + HO$. Ce serait l'équivalent du bisulfate de potasse $2SO^3 + KO + HO$.

Le sulfométhylate d'urane se représente par $2SO^3 + (U^2O^2)\,O + C^2H^3O + HO$, et paraît correspondre au sulfométhylate de potasse $2SO^3 + KO + C^2H^3O + HO$.

Le tartrate d'urane renferme $C^8H^6O^{12} + 2\ (U^2O^2) + 6HO$. Ce sel perd six équivalents d'eau à 120°; il est anhydre quand il se dépose d'une liqueur bouillante.

Ce sel serait l'équivalent du tartrate neutre de potasse.

(1) $U = 750$.

Dans l'émétique d'urane, on trouve la composition suivante : $C^8H^2O^8 + (U^2O^2)$ O, $Sb^2O^3 + 4HO + 7HO$. Ce sel perd 7 équivalents d'eau dans le vide sec ; à 200° il en laisse dégager encore 4. L'émétique d'urane présente alors une composition analogue à celle de l'émétique ordinaire chauffé à 200° ; (U^2O^2) O remplaçant KO de l'émétique ordinaire.

M. Péligot pense que l'existence de ces combinaisons établit suffisamment qu'il faut éloigner l'oxyde d'urane des oxydes M^2O^3 et le rapprocher au contraire des oxydes représentés par MO.

59. — Sur la préparation du peroxyde d'uranium; par M. Malaguti (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 463).

M. Malaguti obtient le peroxyde d'uranium en dissolvant le nitrate de peroxyde dans de l'alcool absolu ; il évapore modérément pour que le liquide n'entre pas en ébullition. Un moment arrive, dans la concentration, où plusieurs produits de l'oxydation de l'alcool se dégagent tumultueusement. On obtient ainsi un résidu jaune, formé de nitrate non décomposé que l'eau dissout, et d'une autre substance également jaune, mais insoluble dans l'eau. Cette dernière représente le peroxyde d'uranium hydraté : U^2O^3, HO.

Cet hydrate perd le tiers de son eau à + 400 degrés : chauffé à une température plus haute, il cède entièrement son eau, mais en même temps il éprouve une réduction partielle et se trouve ainsi converti en un mélange d'oxyde olive et d'oxyde noir.

60. — Recherches sur l'urane et sur quelques sels doubles formés par ce métal; par M. Wertheim (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 49).

M. Wertheim a cherché à déterminer l'équivalent de l'urane à l'aide de l'acétate double d'urane et de soude, et de l'acétate d'urane. Il s'est ainsi arrêté au nombre 746,36. M. Péligot avait adopté 750, multiple de l'hydrogène; M. Rammelsberg 803,786; M. Ebelmen 742,875.

L'acétate double d'urane et de soude est un sel anhydre, bien cristallisé : il se représente par :

$$C^4H^3O^3,\ NaO + 2\ (C^4H^3O^3,\ U^2O^3)$$

On peut l'analyser par calcination ; on obtient ainsi de l'uranate de soude. Ou bien encore on précipite l'acide uranique par la baryte caustique ; on sépare l'excès de baryte caustique par l'acide carbonique, puis on sépare l'acétate de baryte que l'on calcine. On obtient ainsi l'acide acétique. Quant au mélange de carbonate et d'uranate de baryte, on le traite par de l'acide sulfurique, puis on précipite l'urane par l'ammoniaque ; l'uranate d'ammoniaque donne par la calcination de l'oxyde vert.

L'acétate d'urane, qui cristallise d'une solution un peu étendue à une température inférieure à + 10°, a pour formule : $C^4H^3O^3\ U^2O^3$, + 3HO.

Celui qui cristallise d'une solution acide contient 1 équivalent d'eau de moins.

M. Wertheim établit ensuite que les oxydes d'urane ont la formule suivante :

Acide uranique jaune U^2O^3 ;

Protoxyde d'urane noir UO, obtenu en réduisant l'acide ou l'oxyde vert par un courant d'hydrogène.

Oxyde intermédiaire (oxyde vert) : $U^3O^4 = U^2O^3 + UO$.

L'uranate de potasse a pour formule $2U^2O^3 + KO$.
L'uranate de baryte. . . . . $2U^2O^3 + BaO$.

L'acétate double d'urane et d'argent se représente par $C^4H^3O^3$, $AgO + 2(C^4H^3O^3,\ U^2O^3)$.

L'acétate double d'urane et de potasse a la même formule : il est isomorphe avec le précédent.

Celui d'ammoniaque contient 6 équivalents d'eau, celui de magnésie 8 équivalents, celui de zinc 3 ; le sel de baryte 6 équivalents. A part les équivalents d'eau, tous les autres uranates possèdent la même formule.

L'acéto-uranate de plomb contient moitié moins d'acétate d'urane que les précédents : il se représente par $C^4H^3O^3$, $PbO + C^4H^3O^3$, $U^2O^3 + 6HO$.

L'uranate de plomb ne diffère pas des uranates de potasse et de baryte : il a pour formule :

$$2U^2O^3 + PbO.$$

61. — Sur la constitution chimique du wolfram; par M. MARGUERITTE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 742).

En traitant à froid le wolfram pulvérisé par l'acide chlorhydrique concentré, et filtrant ensuite la liqueur à l'abri de l'air, autant que possible, M. Margueritte a reconnu dans le liquide filtré toutes les propriétés des sels de fer au maximum, tandis que le tungstène restait à l'état d'oxyde bleu W^2O^5.

En soumettant le même minerai à une longue ébullition avec l'acide chlorhydrique, M. Margueritte a constaté les caractères des sels de fer au minimum, tandis que le tungstène se trouvait à l'état d'acide tungstique WO^3.

M. Margueritte s'est fondé sur ces deux expériences pour conclure que la première phase de l'opération fournissait le tungstène et le fer au degré d'oxydation où ils préexistent dans le minerai; tandis que la seconde phase représente une oxydation de l'oxyde bleu de tungstène aux dépens du perchlorure de fer.

Le wolfram serait donc représenté par :

$$W^2O^5 + M^2O^3, \text{ au lieu de l'être par } WO^3 + MO.$$

Ce changement de formule reposerait, comme on le voit, sur le simple transport d'un équivalent d'oxygène qui passerait sur le fer au lieu d'être fixé sur le tungstène.

M. Ebelmen (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1198) a répété les expériences de M. Margueritte, et n'est pas arrivé aux mêmes résultats. Il a fait digérer du wolfram de Limoges à la température ordinaire dans un petit flacon bouché à l'émeri, qui a été rempli exactement d'acide chlorhydrique concentré et bien dépouillé de chlore. Au bout de quarante-huit heures le wolfram était à peine attaqué, la liqueur décantée et étendue d'eau se troubla, laissa déposer de l'acide tungstique, et donna tous les caractères des sels de protoxyde de fer ne contenant qu'une trace de peroxyde.

Après que l'acide eut été renouvelé, le minerai montra, au bout de sept à huit jours, quelques parties colorées en bleu; M. Ebelmen attribue cette coloration à la réduction d'une très-petite quantité d'acide tungstique par le protochlorure de fer. Il s'est, en effet, assuré par une expérience directe que cette réduction avait lieu en

opérant avec des liqueurs concentrées; lorsqu'on les étend d'eau, la réduction n'a pas lieu.

Les expériences de M. Ebelmen et de M. Margueritte, contradictoires au premier abord, s'expliqueraient peut-être par la concentration variable de l'acide chlorhydrique et par les différentes proportions dans lesquelles l'acide tungstique et l'oxyde de fer se trouvent l'un par rapport à l'autre. Le protochlorure de fer ne réduirait pas l'acide tungstique en présence d'acide hydrochlorique affaibli, tandis que le même sel produirait de l'oxyde bleu de tungstène et du perchlorure de fer, si l'acide chlorhydrique était concentré.

Dans tous les cas le passage de l'oxygène de l'un à l'autre métal, dans des circonstances aussi délicates, paraît peu propre à établir la constitution du wolfram; la présence d'une petite quantité de chaux et de magnésie dans ce minerai, reconnue par M. Ebelmen, constitue au contraire, ainsi que le fait remarquer ce dernier chimiste, un fait entièrement inexplicable si l'on admet la formule proposée par M. Margueritte.

62. — Recherches sur le chrome; par M. PÉLIGOT (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 609 et 734).

On sait qu'en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'oxyde de chrome et de charbon chauffé au rouge, il se sublime un chlorure en belles écailles de couleur violette. Ce composé correspond au sesquioxyde de chrome Cr^2O^3, qui sert à le produire, et se représente par la formule Cr^2Cl^3.

Mais, ainsi que l'a remarqué M. Péligot, ce produit n'est pas le seul corps chloré qui prenne naissance dans cette opération; sa formation est précédée de celle d'un autre chlorure qui paraît avoir échappé à l'attention des chimistes, et qui se représente sous la forme de cristaux très-fins, blancs et soyeux, habituellement mélangés avec du charbon et de l'oxyde de chrome. Ces cristaux verdissent immédiatement lorsqu'on les expose au contact de l'air, et se changent en peu d'instants en une liqueur verte: ils absorbent tout à la fois de l'oxygène et de l'eau à l'atmosphère. Les analyses de ce chlorure ne laissent aucun doute sur sa nature; il est composé de 1 équivalent de métal et de 1 équivalent de chlore CrCl; il correspond par conséquent à un degré d'oxydation du chrome CrO, inconnu jusqu'à ce jour.

L'action de l'hydrogène sur le sesquichlorure violet offre un moyen facile d'obtenir ce même composé chloré en grande quantité et dans un parfait état de pureté. Elle se manifeste à une température peu élevée, car la préparation de ce corps se fait sans difficulté dans un tube de verre qui n'est pas même déformé par la chaleur nécessaire à la produire. Tant que l'opération dure, il y a dégagement d'acide chlorhydrique. Il reste, après qu'elle est terminée, un produit blanc feutré qui conserve la forme primitive des masses de chlorure violet employé à sa préparation. Ce produit se dissout dans l'eau avec dégagement de chaleur, et fournit une dissolution bleue qui verdit très-promptement quand elle est exposée au contact de l'air, car elle absorbe l'oxygène avec une excessive rapidité.

En introduisant dans une cloche graduée, remplie d'oxygène, un poids donné de protochlorure, puis une certaine quantité d'eau pour le dissoudre, M. Péligot a trouvé que l'équivalent de protochlorure absorbe un demi-équivalent d'oxygène. Ce résultat a été fourni par trois expériences qui s'accordent très-bien entre elles. La formule du composé qui résulte de cette action est, par conséquent, $2\,(CrCl) + O$.

Parmi les propriétés remarquables que présente le protochlorure de chrome, l'action inattendue qui résulte du contact de sa dissolution avec le sesquichlorure cristallisé du même métal, est de nature à fixer l'attention des chimistes.

Ce dernier chlorure, celui que les chimistes connaissent depuis longtemps et qui se sublime en belles écailles violettes par l'action du chlore en excès sur un mélange d'oxyde vert de chrome et de charbon, est insoluble dans l'eau. Quelques auteurs, à la vérité, lui attribuent une solubilité plus ou moins grande, plus ou moins rapide, et ils admettent qu'en contact avec l'eau, il fournit une liqueur verte; mais il est facile de se convaincre que ces assertions sont erronées, et que la cause de cette erreur se trouve dans l'ignorance même du phénomène observé par M. Péligot. Il est constant que le sesquichlorure de chrome sublimé est *entièrement insoluble dans l'eau froide, comme dans l'eau bouillante;* il ne se dissout pas davantage dans l'eau chargée d'un acide quelconque; il n'est pas attaqué par l'acide sulfurique concentré et bouillant; enfin, l'eau régale elle-même est sans action sur lui.

Eh bien, ce corps, l'un des plus stables qu'on connaisse, l'un de ceux qui résistent le mieux à l'action des agents chimiques les plus

énergiques, se dissout avec une merveilleuse facilité quand on le met en contact avec de l'eau contenant en dissolution du protochlorure de chrome. Le résultat de cette action est une liqueur verte qui se produit avec grand dégagement de chaleur et qui offre tous les caractères chimiques du sesquichlorure de chrome hydraté, qu'on obtient par la voie humide, en traitant, par exemple, l'acide chromique par l'acide chlorhydrique ou le chromate de plomb par le même acide et l'alcool. On comprend maintenant comment le protochlorure de chrome, qui se trouve habituellement mélangé avec le sesquichlorure, lors de la préparation de ce dernier corps, a pu faire croire à une solubilité qu'il ne possède pas quand il est pur.

Le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction, la rapidité avec laquelle elle se produit, semblaient indiquer la production d'une combinaison particulière des deux chlorures, ainsi mis en présence sous l'influence de l'eau. Aussi M. Péligot a-t-il tenté de les mettre en contact dans le rapport des poids indiqués par leurs équivalents, jusqu'à ce que l'action dissolvante et la chaleur qui l'accompagne cessassent de se manifester; mais il s'est bien vite aperçu qu'une très-petite quantité de chlorure blanc dissout un poids très-considérable de chlorure violet, que cette réaction n'a, pour ainsi dire, point de limites, et qu'elle est dépendante, non pas d'un phénomène chimique, d'une combinaison, mais bien d'un phénomène essentiellement physique, d'un changement moléculaire qui intervient dans la constitution du sesquichlorure de chrome.

Ainsi, des cristaux violets de ce chlorure mis en contact avec de l'eau contenant en dissolution un millième de protochlorure de chrome, ont disparu instantanément, et la liqueur est devenue verte; quelle que soit la quantité de chlorure violet introduite dans cette dissolution, l'action s'est toujours manifestée avec dégagement de chaleur; après quelques instants elle était terminée.

Désirant fixer la limite de cette action, M. Péligot a préparé une liqueur contenant une partie de protochlorure de chrome et 10,000 parties d'eau. Cette liqueur a encore opéré la dissolution immédiate du sesquichlorure violet.

Le protochlorure de chrome qui a absorbé tout l'oxygène qu'il peut prendre, et qui a fourni, par conséquent, lui-même une dissolution verte, ne possède nullement la propriété de dissoudre le chlorure violet; il suffit, en effet, d'agiter pendant quelques instants, dans un flacon contenant de l'air, la dissolution de protochlorure,

pour que son action dissolvante soit anéantie ; aussi, pour faire avec succès la dernière expérience, est-il indispensable de dépouiller de tout l'air qu'elle contient la grande masse d'eau qui se trouvera en contact avec la quantité si minime de protochlorure qu'elle doit dissoudre. On remplit cette condition, soit en faisant bouillir cette eau pendant quelque temps, soit en y faisant passer, pendant qu'elle est chaude, un courant d'acide carbonique.

Enfin ni le sesquichlorure de chrome préparé par la voie humide, ni aucun chlorure autre que le protochlorure de chrome, n'opère la dissolution du chlorure violet.

Ce fait intéressant, que M. Péligot croyait sans analogue, vient s'ajouter à ceux observés déjà par M. Millon. Ce chimiste a d'ailleurs essayé de démontrer comment, à côté de l'action réciproque des quantités équivalentes, il est facile de distinguer d'autres actions dans lesquelles *la masse infiniment grande subit la loi de quantités infiniment petites* (1).

La liqueur verte qui résulte du contact du sesquichlorure de chrome violet avec une dissolution très-étendue de protochlorure, fournit, par une lente évaporation dans le vide sec, des cristaux grenus qui, malgré leur grande solubilité, peuvent être facilement dépouillés de leur eau mère ; leur composition est représentée par la formule $Cr^2\,Cl^3 + 12HO$.

Le même sesquichlorure hydraté, combiné avec une quantité d'eau moitié moindre, s'obtient en évaporant dans le vide la liqueur verte qui résulte de l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le chromate de plomb.

Action de la potasse sur le protochlorure de chrome. — Lorsqu'on met la dissolution bleue de protochlorure de chrome en contact avec de la potasse caustique, on voit apparaître un précipité brun foncé, qui prend, au bout d'un certain laps de temps, une teinte rougeâtre ; le précipité qui se forme d'abord consiste sans doute en protoxyde de chrome hydraté, correspondant au protochlorure ; mais cet oxyde, plus encore que ce dernier corps, est doué d'une singulière instabilité ; car, à peine produit, il opère à la température ordinaire la décomposition de l'eau, et il se transforme en un oxyde intermédiaire entre le protoxyde et le sesquioxyde, qui correspond, par sa composition, à l'oxyde de fer magnétique.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 732.

La formation de ce nouvel oxyde de chrome, auquel, à défaut d'un nom plus conforme aux règles de la nomenclature, M. Péligot donne la dénomination de deutoxyde ou d'oxyde magnétique, est par conséquent accompagnée d'un dégagement d'hydrogène. Si l'on introduit, en effet, dans une cloche remplie de mercure, une dissolution de protochlorure de chrome, puis une dissolution de potasse, en même temps que l'oxyde brun se produit, l'hydrogène de l'eau décomposée se réunit au sommet de la cloche.

Mais l'action décomposante de l'eau n'est complète que sous l'influence de la température nécessaire à son ébullition. L'oxyde qui reste, après des lavages suffisants au moyen de l'eau bouillante, présente, après sa dessiccation dans le vide, la couleur du tabac d'Espagne; il est peu attaquable par les acides. Chauffé, il perd d'abord de l'eau; à une température plus élevée, il entre subitement en incandescence, et il se transforme en un sesquioxyde vert de chrome. Cette action, qui se manifeste dans un milieu qui ne contient pas d'oxygène, est accompagnée d'un dégagement d'hydrogène; elle est due à la décomposition de la portion de l'eau de l'hydrate magnétique qui est nécessaire à la suroxydation du protoxyde qu'on peut y admettre; car ce corps, $Cr^3 O^4$, de même que l'oxyde magnétique de fer, se comporte comme une combinaison des deux oxydes $CrO + Cr^2O^3$.

La composition de l'oxyde magnétique de chrome a été déterminée par plusieurs procédés; sa formule, quand il a été desséché dans le vide, est $Cr^3 O^4 + HO$.

L'acétate de protoxyde de chrome s'obtient en mêlant des dissolutions assez étendues de protochlorure de chrome et d'acétate de soude. On voit apparaître immédiatement de petits cristaux rouges et transparents qui se réunissent rapidement au fond du vase. Ces cristaux se détruisent quand on les expose quelques instants au contact de l'air. Il faut donc que leur préparation s'exécute dans une atmosphère d'acide carbonique.

L'acétate de protoxyde de chrome se représente par la formule $C^4H^3O^3, CrO, HO$.

La détermination du carbone de ce sel, faite avec un soin extrême, a permis de soumettre à une épreuve rigoureuse le nombre qui représente l'équivalent du chrome. M. Péligot pense que le nombre 351,8 est notablement trop fort, et il admet $Cr = 328$, sans considérer cependant l'équivalent du chrome comme fixé d'une manière irréprochable.

Il existe un *sulfate double de protoxyde de chrome et de potasse*

auquel M. Péligot assigne la formule $SO^3KO + SO^3CrO + 6HO$, qui est celle d'un grand nombre de sulfates doubles.

M. Péligot fait observer que la découverte du protoxyde de chrome établit une nouvelle et étroite parenté entre le fer et ce métal. Il suffira pour le prouver de rapprocher les caractères de ces deux métaux.

Le chrome donne avec l'oxygène cinq combinaisons.

1° Le protoxyde CrO, qui est probablement isomorphe avec le protoxyde de fer et qui, de même que ce dernier corps, présente une telle affinité pour l'oxygène, qu'à l'état d'hydrate il décompose l'eau avec dégagement d'hydrogène.

2° Le deutoxyde Cr^3O^4 correspond à l'oxyde de fer magnétique, et se produit dans les mêmes circonstances que ce dernier corps; on sait que le fer chromé (FeO, Cr^2O^3) est isomorphe avec ce même oxyde de fer magnétique (FeO, Fe^2O^3), et qu'il se rencontre dans les mêmes terrains.

3° Le bioxyde CrO^2, qu'on peut considérer comme un chromate de sesquioxyde (CrO^3, Cr^2O^3), et qu'on obtiendra sans doute dans la série du fer, en traitant le ferrate de potasse par un sel de sesquioxyde de fer; l'oxyde FeO^2 correspondrait d'ailleurs au bisulfure de fer naturel FeS^2.

4° Le sesquioxyde Cr^2O^3, qui est isomorphe avec le sesquioxyde de fer Fe^2O^3.

5° L'acide chromique CrO^3, dont l'isomorphisme avec l'acide ferrique sera sans doute reconnu quand les propriétés de ce dernier corps nous seront mieux connues.

En préparant le chrome métallique, non pas par l'oxyde et le charbon, qui donnent un carbure analogue à la fonte de fer, ni par l'ammoniaque et le chlorure violet, qui donnent une azoture de chrome; mais en décomposant le sesquichlorure de chrome violet par le potassium, M. Péligot a obtenu un métal soluble avec dégagement d'hydrogène dans l'acide sulfurique faible, et produisant une dissolution qui offre les caractères d'un sel de protoxyde de chrome.

Enfin, on sait que les sels de protoxyde de fer absorbent une grande quantité de bioxyde d'azote; cette propriété, qui jusqu'à présent était un caractère tout à fait distinctif des sels de protoxyde de fer, se retrouve dans les sels de protoxyde de chrome, qui acquièrent également une couleur brune, aussitôt qu'ils sont mis en contact avec ce gaz, dont ils dissolvent une quantité considérable.

63. — Note sur le sulfate chromique; par M. E. Kopp (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1156).

Lorsqu'on projette peu à peu du bichromate de potasse dans de l'acide sulfurique concentré, chauffé à une température voisine de son ébullition, il se précipite une poudre violette que l'on peut laver sans décomposition. La liqueur acide ne retient plus trace du sel de chrome. La poudre, ainsi obtenue, devient verte par le refroidissement. C'est du sulfate de chrome $3SO^3 + Cr^2O^3$.

Cette combinaison chauffée dans un courant d'hydrogène sec à une température voisine du rouge, donne lieu à un phénomène d'ignition très-intense. Il se forme de l'eau, de l'acide sulfureux, du soufre qui se dégage, et en même temps un corps fixe pulvérulent d'un brun noirâtre qui constitue un des pyrophores les plus énergiques. C'est un sulfure de chrome qui se représente par Cr^4S^3. Lorsque la température est fortement élevée, la proportion du soufre est moindre, et dans ce cas le verre prend une couleur rouge des plus intenses. La vapeur d'eau le transforme en oxyde de chrome en même temps qu'il se produit de l'hydrogène sulfuré; le chlore le brûle avec énergie et le convertit en un chlorure de chrome Cr^2Cl^3.

Ce chlorure, soumis à l'action de l'hydrogène, perd une quantité notable de chlore à l'état de gaz hydrochlorique et subit une diminution de poids qui semble indiquer l'existence d'un chlorure Cr^4Cl^3 correspondant au sulfure.

64. — De quelques propriétés de l'oxyde de chrome hydraté; par M. Krüger (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 383).

Lorsqu'on chauffe le sesquioxyde de chrome hydraté un peu au delà de 200°, au contact de l'air, il perd toute son eau et prend une couleur très-foncée. A une température plus élevée, il perd une partie de son oxygène avec production de lumière, et se change en oxyde vert. Un peu au-dessous de la température où l'oxyde hydraté se décompose, il se convertit, au contact de l'air, en peroxyde de chrome CrO^2, que M. Krüger a trouvé composé, en 100 parties, de 63,7 de chrome et de 36,3 d'oxygène.

65. — Action du chlore sur le chromate de potasse; par M. Ed. Frémy (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. V, p. 105).

Lorsqu'on place du chromate neutre de potasse dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, le chlore sec s'y absorbe : il se produit du chlorure de potassium et de l'oxyde de chrome. Lorsque la température n'a pas dépassé le rouge brun, l'oxyde cristallise en larges lames vertes, et M. Frémy pense que ce procédé, aussi rapide que les autres, donne de plus larges lames cristallines.

Si le tube est porté au rouge vif, l'oxyde est brun.

Lorsque le chromate de potasse a été mêlé à du charbon, et se trouve pareillement soumis à un courant de chlore sec, il se forme du chlorure anhydre qui se volatilise, et, dans le tube en porcelaine reste un sel rose cristallisé qui est un chlorure double de chrome et de potassium. C'est un sel déliquescent, destructible par l'eau, et qu'on peut obtenir par l'union directe des chlorures qui le composent.

66. — Étude comparée de l'arsenic et de l'antimoine; par M. Jacquelain (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 472).

M. Jacquelain a fait un examen minutieux des réactions que produisent les gaz hydrogènes antimonié et arséniqué au contact des solutions métalliques. Il place en tête des réactifs très-nombreux dont il a fait l'essai, le chlorure d'or, le bichlorure de mercure et le nitrate d'argent. En rangeant les dissolutions de ces trois derniers sels dans l'ordre de leur plus grande sensibilité, le chlorure d'or doit être placé le premier et le nitrate d'argent le dernier.

Ces essais ont été faits à l'aide de zinc 50 grammes, eau distillée 700 grammes, acide sulfurique 120 grammes. On ajoute quatre gouttes d'une solution d'acide arsénieux faite à froid au mélange précédent; la réaction s'accomplit dans le premier tube laveur, rempli de chlorure d'or.

Pour extraire tout l'acide arsénieux en dissolution avec le chlorure d'or, il faut précipiter l'or par l'acide sulfureux dissous, chasser l'excès de ce réactif par l'ébullition, laver l'or par décantation, réunir les liqueurs et les soumettre à un courant d'acide sulfhydrique; ce qui conduit à un sulfure d'arsenic.

Le précipité formé dans le bichlorure de mercure retient l'arsenic; il faut le laver à froid avec de l'acide chlorhydrique, puis le

faire bouillir avec de l'eau qui dissout de l'acide arsénieux et forme un dépôt de mercure métallique.

Quant à l'emploi du nitrate d'argent, il offre, suivant M. Jacquelain, des inconvénients et des difficultés dans le lavage du chlorure d'argent qui retient de l'arséniate, malgré la dissolution à la faveur de l'acide.

M. Jacquelain remarque la sensibilité extrême dont le chlorure d'or jouit à l'égard des gaz sulfureux, sulfhydrique, et de l'hydrogène phosphoré aussi bien qu'à l'égard des hydrogènes antimonié et arsénié.

Il propose ensuite un nouveau mode de traitement des matières organiques pour la recherche de l'arsenic.

Ce procédé consiste à réduire les substances organiques, musculaires, viscères, etc., en parties très-ténues, que l'on achève de diviser en les broyant dans un mortier de marbre avec du sable lavé à l'acide chlorhydrique. On délaye la matière dans cinq fois son poids d'eau, puis on y fait passer un courant de chlore à froid jusqu'à ce que toute la matière animale en suspension ait acquis la blancheur du caséum. On bouche le ballon où la réaction s'est opérée, et l'on attend jusqu'au lendemain. On filtre ensuite sur un linge fin, lavé à l'eau distillée, aiguisée d'acide chlorhydrique.

La solution filtrée doit être chauffée jusqu'à ce que tout le chlore en soit chassé, puis introduite dans un appareil convenable.

Les os doivent être placés, après leur division, dans un nouet plongeant au milieu d'un bain d'acide chlorhydrique : la partie saline est ainsi dissoute et portée dans l'appareil de Marsh. La partie gélatineuse est ensuite traitée comme la chair musculaire.

67. — Recherches sur l'équivalent du zinc; par M. P.-A. Favre (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 163).

M. A. Favre a entrepris de déterminer l'équivalent du zinc, en étudiant d'une part l'oxalate neutre fourni par ce métal, et d'autre part en convertissant en eau l'hydrogène produit par une quantité déterminée de zinc au contact de l'eau et de l'acide sulfurique.

L'oxalate de zinc a été obtenu en versant l'acide oxalique en excès dans du sulfate de zinc : ces acides étaient purs ainsi que le métal auquel M. Favre avait fait subir la préparation indiquée par M. Jacquelain. Le sel a été ensuite lavé avec soin. Il ne retient au-

cune trace de sulfate lorsqu'on le prépare ainsi ; mais ne fixe-t-il pas de l'acide oxalique par interposition ? M. Favre ne paraît point s'être inquiété de cet incident, qui eût cependant apporté la plus grande perturbation dans son calcul, car il s'est servi du poids de l'acide carbonique pour établir le poids de l'oxyde de zinc, et par suite du zinc métallique : la moindre quantité d'acide oxalique interposée eût diminué notablement le chiffre de l'équivalent métallique.

M. Favre a d'ailleurs exécuté la décomposition de l'oxalate de zinc, et recueilli ensuite l'acide carbonique avec de grandes précautions. L'oxyde de carbone provenant de l'oxalate achevait de s'oxyder sur une colonne d'oxyde de cuivre convenablement chauffée.

M. Favre s'est ensuite servi d'une autre méthode pour arriver à la détermination de l'équivalent du zinc. Il a décomposé l'eau sous l'influence réunie de l'acide sulfurique pur et de zinc métallique employé en proportion connue : l'hydrogène produit par cette décomposition a été ensuite converti en eau, exactement condensé dans un appareil pesé d'avance.

M. Favre a calculé ensuite l'équivalent du zinc sur le poids d'eau ainsi obtenu. Cette méthode suppose que l'hydrogène qui se dégage est rigoureusement proportionnel à la quantité de zinc employée; qu'il ne peut se passer aucune réaction entre l'acide sulfurique et le zinc ou l'hydrogène.

La première méthode a fourni pour l'équivalent du zinc, 412,62.

La seconde, 412,16.

L'équivalent de l'hydrogène, multiplié par 33, donne 412,50.

D'après cette nouvelle évaluation, l'équivalent du zinc devrait être rangé parmi les multiples de l'hydrogène.

68. — Recherches sur le cérium; par R. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 184).

La méthode suivie par M. Hermann pour se procurer l'oxyde de cérium à l'état de pureté, consiste à dissoudre la cérite bien pulvérisée dans l'acide chlorhydrique bouillant ; la silice contenue dans le minéral est séparée par les procédés ordinaires, et l'oxyde de fer est éliminé à l'état de succinate, après avoir neutralisé par l'ammoniaque la solution acide. Un excès d'ammoniaque caustique occasionne dans la liqueur filtrée un précipité volumineux renfermant

les oxydes céreux et lanthanique mélangés de chaux, de magnésie, d'alumine et d'oxyde de manganèse.

On dissout ce précipité dans l'acide nitrique, et après avoir évaporé la dissolution à siccité, on calcine le résidu.

Les oxydes restants sont mis en digestion avec l'acide nitrique étendu (2 parties d'acide concentré pour 100 parties d'eau). Cet acide dissout la plus grande partie de l'oxyde de lanthane et des autres bases, et laisse à peu près intact l'oxyde de cérium encore mélangé d'oxyde de lanthane et de manganèse; l'acide nitrique dilué ne pouvant séparer que très-imparfaitement les oxydes de cérium et de lanthane.

M. Hermann dissout cet oxyde cérique impur dans de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau; et cette solution, à laquelle on ajoute 50 parties d'eau distillée, est portée à l'ébullition. La liqueur se trouble alors et laisse déposer un précipité d'un jaune de soufre. Ce sel est un sous-sulfate de cérium entièrement pur: $3Ce^2O^3 + 4SO^3 + 9HO$.

Tout l'oxyde de lanthane reste en dissolution dans le liquide avec beaucoup d'oxyde de cérium. Pour en extraire ce dernier, on ajoute de la soude caustique à la liqueur acide; le précipité obtenu est dissous dans l'acide nitrique, puis calciné. Le mélange des oxydes est alors traité, comme précédemment, d'abord par l'acide nitrique dilué, puis par l'acide sulfurique étendu, et il se forme par l'ébullition une nouvelle quantité de sous-sulfate de cérium pur.

C'est à l'aide de ce procédé que M. Hermann a pu se procurer quelques-unes des combinaisons du cérium dans un assez grand état de pureté, pour les étudier et les analyser.

L'oxyde céreux hydraté, d'abord incolore, diaphane et mucilagineux, comme l'hydrate d'alumine, se convertit au contact de l'air en oxyde cérique hydraté, en prenant une teinte brun clair.

L'analyse du sulfate céreux anhydre CeO, SO^3 conduit au nombre 675 pour l'équivalent de l'oxyde céreux; et si l'on admet que cet oxyde renferme un équivalent d'oxygène, cela donne le nombre 575 pour l'équivalent du cérium; M. Rammelsberg avait adopté le nombre 574,7, et M. Béringer 577.

Le sulfate céreux anhydre se dissout aisément dans l'eau froide; il est moins soluble dans l'eau chaude, et l'on obtient facilement ce sel cristallisé en chauffant peu à peu une solution concentrée faite à froid. Ce sel a pour formule $CeO, SO^3, 3HO$.

Le sulfate céreux peut s'unir au sulfate de potasse en plusieurs proportions pour donner les sels doubles :

$$CeOSO^3 + KOSO^3$$
$$3(CeOSO^3) + 2(KOSO^3)$$
$$2(CeOSO^3) + KOSO^3.$$

L'oxyde cérique calciné est de couleur isabelle; il se dissout dans les acides faibles, et il est à peine attaqué par l'acide sulfurique concentré qui dissout si facilement l'oxyde de cérium lanthanifère.

M. Hermann donne à l'oxyde cérique la formule Ce^2O^3.

L'acide sulfurique produit avec cet oxyde deux sulfates différents. Le sur-sulfate cérique $Ce^2O^3\,3SO^3 + 9HO$, exposé à la chaleur, se boursoufle en dégageant de l'eau, de l'acide sulfurique, de l'oxygène, et se transforme en sulfate céreux.

Le sous-sulfate $3Ce^2O^3 + 4SO^3 + 9HO$ s'obtient sous forme de poudre jaune de soufre, en faisant bouillir une solution étendue et neutre du sur-sulfate cérique.

Le sur-sulfate cérique donne, avec le sulfate de potasse, un précipité pulvérulent d'un jaune citron $Ce^2O^3\,3(SO^3) + 2KO, SO^3$.

M. Hermann pense qu'il existe, outre les deux oxydes décrits, encore deux autres oxydes dont l'un aurait pour formule $Ce^3O^5 = Ce^2O^3 + CeO^2$, et l'autre CeO^2. Le défaut de matière ne lui a pas permis de démontrer d'une manière absolue l'existence de ces oxydes.

69. — Recherches sur le lanthane; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 197).

Dans ses recherches sur le cérium, M. Hermann a déjà communiqué une méthode élégante pour séparer complétement l'oxyde de cérium de l'oxyde de lanthane : il indique maintenant le moyen de purifier l'oxyde de lanthane des bases qui l'accompagnent dans la solution nitrique.

Dans ce but, on sature cette solution nitrique par l'ammoniaque, puis on traite la liqueur par l'acide phosphorique et l'on chauffe. Il se forme alors un précipité blanc pulvérulent de phosphate d'oxyde de lanthane. La liqueur acide retient en dissolution à l'état de phosphates, l'alumine, la chaux, la magnésie et l'oxyde de manganèse que l'on peut séparer par l'ammoniaque.

Le phosphate de lanthane ainsi obtenu, est encore souillé d'oxyde

de cérium. Pour le purifier, on mélange ce sel sec avec deux fois son poids de carbonate de soude et on calcine. La masse calcinée est mise en digestion avec de l'eau qui laisse insoluble le mélange des deux oxydes que l'on traite par l'acide nitrique étendu de cent fois son volume d'eau, de manière que l'oxyde de cérium reste insoluble.

La liqueur filtrée est évaporée à sec, on calcine le nitrate, puis l'oxyde est de nouveau traité par l'acide nitrique étendu; on répète cette opération tant que l'oxyde de lanthane laisse encore, en se dissolvant, de l'oxyde de cérium insoluble. L'oxyde de lanthane ainsi obtenu ne contient plus la moindre trace de cérium.

On dissout cet oxyde de lanthane dans l'acide sulfurique, et on obtient, par ce moyen, le sulfate d'oxyde de lanthane pur, sous forme de cristaux prismatiques, de couleur rose.

Dans ses recherches sur la cérite, M. Hermann n'a pu découvrir aucune trace de didyme.

Le lanthane ne paraît se combiner avec l'oxygène qu'en une seule proportion. L'oxyde de lanthane se dissout dans l'acide chlorhydrique sans dégagement de chlore, et donne un sel dont le chlore correspond à l'oxygène de l'oxyde que l'on obtient par la calcination du nitrate, du carbonate et de l'oxalate de lanthane; il se représente par la formule Ln O.

L'analyse du sulfate lanthanique anhydre LnO, SO^3 a conduit M. Hermann à adopter le nombre 600 pour l'équivalent du lanthane; l'oxyde de lanthane étant représenté par 700. Opérant sans doute sur des sels impurs, M. Rammelsberg avait admis 451,8 pour le lanthane. M. Mosander a trouvé 680 pour l'oxyde de lanthane.

L'oxyde calciné forme une masse spongieuse, d'un éclat soyeux et d'un blanc sale, qui prend, par le frottement, l'aspect du liége pulvérisé.

L'oxyde de lanthane hydraté, obtenu en précipitant les sels lanthaniques par les alcalis caustiques, est rougeâtre, mucilagineux et diaphane. Cet hydrate paraît renfermer 2 équivalents d'eau; il attire rapidement l'acide carbonique de l'air et devient blanc.

L'oxyde de lanthane se combine en différentes proportions avec l'acide carbonique. Le carbonate 4LnO, $5CO^2$ s'obtient en traitant une solution d'un sel de lanthane par le sesquicarbonate d'ammoniaque. Ce sel à l'état cristallisé renferme de l'eau en quantité variable, tantôt 4 équivalents, tantôt 5.

Le carbonate simple LnO, CO^2 prend naissance lorsqu'on précipite un sel de lanthane par le carbonate de soude. Il ne retient pas d'eau en combinaison.

Enfin le carbonate $3LnO, CO^2$ existe tout formé dans le minéral qui, selon M. Mosander, se compose en grande partie de carbonate lanthanique avec quelques traces d'oxyde de cérium.

Le phosphate de lanthane $3LnO, PhO^5$ est blanc, pulvérulent et très-peu soluble dans un excès d'acide phosphorique.

Le sulfate de lanthane cristallise en prismes aiguillés, groupés en étoiles d'un rose clair, et contient 3 équivalents d'eau $LnO, SO^3, 3HO$. Ce sel perd de l'eau à une chaleur rouge faible, en devenant blanc et opaque sans fondre. Calciné fortement, il perd une partie de son acide et donne, quand on le traite par l'eau, une poudre blanche $3LnO, SO^3$.

Le sulfate de lanthane anhydre LnO, SO^3, se dissout facilement dans l'eau, tandis que le sulfate cristallisé est peu soluble.

Lorsqu'on chauffe une solution de sulfate anhydre concentrée et préparée à froid, la plus grande partie du sel se sépare à l'état cristallisé. Le sulfate de lanthane paraît pouvoir s'unir en plusieurs proportions avec le sulfate de potasse.

Le chlorure de lanthane $LnCl$ cristallise en prismes à trois pans de couleur rose ; ce sel se liquéfie à l'air humide et se dissout aisément dans l'alcool, sans communiquer à sa flamme aucune coloration caractéristique, et paraît contenir 4 équivalents d'eau qu'il perd facilement.

En calcinant le chlorure de lanthane à l'air, et lessivant le résidu avec de l'eau, on obtient une poudre blanche à laquelle M. Hermann donne pour formule $3LnO, ClH$.

Le nitrate de lanthane LnO, AzO^5 est déliquescent et cristallise difficilement.

Il ne contient pas d'eau.

L'oxalate de lanthane se présente sous forme d'une poudre blanche qui, desséchée à + 40 degrés, a pour formule $LnO, C^2O^3, 3HO$.

Un des caractères les plus saillants de l'oxyde de lanthane est son affinité pour certains oxydes terreux et métalliques. Dans certains cas, cette affinité est telle que l'on ne parvient que très-difficilement à dégager l'oxyde de ces sortes de combinaisons. Ainsi, par exemple, M. Hermann a vu que lorsqu'on précipite l'oxyde de lanthane d'un liquide renfermant de la chaux, il entraîne une certaine quantité de

celle-ci, et il se combine de même avec la magnésie, l'oxyde de manganèse et l'oxyde de cérium, sans qu'on puisse empêcher ces mélanges.

Si l'on essaie de séparer ces bases en combinant l'oxyde de lanthane avec les acides, et faisant cristalliser, on obtient facilement des sels doubles fort remarquables ; c'est ainsi qu'en dissolvant dans l'acide sulfurique l'oxyde de lanthane impur, préparé d'après la méthode de M. Mosander, il se produit, en évaporant la solution à une température basse au-dessus de l'acide sulfurique, un sel rosé octaédrique dont la composition ressemble à celle des aluns. Ce sel est composé de sulfate lanthanique et de sulfate cérique, mais d'une telle façon que l'oxyde de lanthane est remplacé par la chaux ou la magnésie, et une partie de l'oxyde de cérium par l'oxyde de manganèse. A côté de ce sel cristallise ordinairement, en prismes de couleur rose, du sulfate lanthanique pur.

La manière d'être des combinaisons lanthaniques place l'oxyde de lanthane immédiatement après l'yttria, sur la limite entre les terres et les oxydes métalliques.

Les deux méthodes nouvelles qui ont été données par M. Hermann pour la préparation des sels de cérium et de lanthane, sont d'une grande simplicité et faciliteront certainement l'étude de ces deux métaux ; cette étude a d'ailleurs déjà reçu un développement considérable par les travaux de M. Hermann.

Les sels de lanthane qu'il a décrits donnent lieu à des considérations intéressantes sur la constitution des oxydes métalliques ; il est évident que le lanthane forme plusieurs groupements basiques distincts. Ainsi, dans les sels basiques découverts par M. Hermann :

$3LnO, PhO^5$ phosphate
$3LnO, SO^3$ sulfate
$3LnO, CO^2$ carbonate
$3LnO, ClH$ hydrochlorate

le groupement 3LnO joue manifestement le rôle d'un équivalent d'oxyde.

70. — Sur les oxydes de cobalt; par M. BEETZ (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXI, p. 472).

Les résultats auxquels est arrivé M. Beetz confirment les travaux anciens de M. Winckelblech et de M. Hess sur le même sujet.

M. Beetz donne la série suivante des oxydes de cobalt :

Oxyde vert olive, obtenu par la calcination du protoxyde de cobalt hydraté ou du carbonate, = CoO.

Précipité rose, obtenu en traitant un sel de protoxyde par la potasse caustique, = CoO, HO.

Le précipité bleu, obtenu par la potasse ou l'ammoniaque, est un sel basique.

Le précipité vert, obtenu par l'ammoniaque au contact de l'air, est un mélange de Co^2O^3, AzH^4O et de CoO, HO.

Oxyde noir obtenu par la calcination de CoO, de CoO, HO et des carbonates, = Co^6O^7.

Oxyde noir, obtenu par la calcination du nitrate de protoxyde, CoO, Co^2O^3.

Précipité brun, obtenu en traitant un sel de protoxyde par les chlorites alcalins, = Co^2O^3, 3HO.

L'oxyde brun, provenant de l'action de la potasse sur CoO, HO, se représente par Co^2O^3, 2HO.

Les précipités obtenus par voie humide, à l'aide des alcalis caustiques, étaient jusqu'à présent peu connus. Après avoir constaté qu'une très-faible quantité d'oxygène suffisait pour changer leur couleur, M. Beetz a imaginé un appareil à l'aide duquel il a réussi à précipiter ces oxydes de leurs dissolutions dans une atmosphère d'hydrogène, à l'abri du contact de l'air, puis à les laver et dessécher de même.

Dans les solutions d'oxydule parfaitement pures, la potasse ou l'ammoniaque caustique ont d'abord précipité un sel basique bleu de ciel, qui se transforme rapidement par la potasse et lentement par l'ammoniaque en un hydrate d'oxydule rosé. Cet oxydule hydraté, saturé par la potasse et exposé à l'air à la température ordinaire, se transforme, quoique lentement, en un oxyde hydraté brun. Cet oxyde se comporte tout autrement avec l'ammoniaque qu'avec la potasse. En effet, par la présence des sels ammoniacaux, il se forme une solution rouge de bioxyde. C'est là la solution qu'on avait considérée comme renfermant l'acide cobaltique, et dans laquelle M. Winckelblech croyait que l'oxyde jouait le rôle de base. Cependant cette solution, d'après les analyses qui en ont été faites, ne renferme que 1 équivalent de Co^2O^3 et 4 équivalents de sel ammoniacal.

Comme l'oxyde de cobalt est susceptible de se combiner directement avec la potasse, il paraît probable que cet oxyde, dans ses

combinaisons avec les sels ammoniacaux, joue, non pas le rôle de base, mais bien celui d'un acide. Dans tous les cas, l'oxyde ne paraît jamais se combiner comme base, car, parmi tous les acides, il n'y a que l'acide acétique qui le dissolve, et même avec cet acide il ne se forme pas de sel ; car, par l'évaporation de la solution, il se sépare de l'hydrate d'oxyde. Les changements de couleur qu'éprouvent les solutions d'oxydule au contact de l'air, pourraient faire supposer que, par l'absorption de l'oxygène, il se produit des sels dans lesquels l'oxyde de cobalt intervient comme base. Mais M. Beetz a démontré qu'à l'aide d'un courant d'hydrogène on peut séparer tout l'oxygène de ces dissolutions. C'est ce qui lui a fait conclure que, dans ce cas, il ne se forme pas d'oxyde, mais que l'oxygène est simplement absorbé par ces dissolutions.

L'oxydule de cobalt forme, avec l'acide carbonique, trois combinaisons différentes : 1° un sel rouge, connu depuis longtemps, qu'on obtient en précipitant des solutions d'oxydule de cobalt par des carbonates alcalins. Ce sel a pour formule : $5CoO, 2CO^2 + 4HO$; 2° un sel d'un rouge plus clair. On l'obtient en décomposant à froid une solution d'oxydule par le bicarbonate de soude. Sa composition est : $4CoO, 2CO^2 + 5HO$; 3° un sel qui, à l'état de pureté, est d'un bleu indigo. Il se forme en précipitant une solution bouillante d'oxydule de cobalt par une solution également bouillante de carbonate de soude. Sa formule est : $4CoO, CO^2 + 4HO$. Lavé au contact de l'air, ce sel prend une teinte verte en s'oxydant, et en retenant toujours une certaine quantité d'alcali.

Indépendamment de ces trois sels, on obtient souvent des mélanges, principalement du premier et du troisième, qui ont une couleur violette.

71. — Note sur le nickelage; par M. Boettger (*Journal für praktische Chemie*, t. XXX, p. 267).

M. Boettger annonce qu'il est parvenu à découvrir un sel de nickel qui réussit mieux que le cyanure pour préparer le bain destiné à recevoir les objets que l'on veut recouvrir d'une couche de nickel. Ce sel est le sulfate d'oxyde de nickel ammoniacal. Les objets de cuivre plongés dans un bain préparé avec le sulfate ammoniacal de nickel se trouvent recouverts d'une belle couche de nickel d'un éclat argentin.

72. — Recherches sur l'acide titanique; par M. H. Rose (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXI).

M. H. Rose a publié une série de Mémoires sur l'acide titanique et les composés naturels (minéraux) dans lesquels cet acide se trouve engagé. Nous en communiquons ici les principaux résultats.

Humide ou sec, l'acide titanique précipité par l'ammoniaque, est complétement soluble dans les acides ; cependant, s'il avait été lavé avec de l'eau chaude ou desséché à une température trop élevée, la dissolution étendue serait plus ou moins opaline par la formation d'une petite quantité d'une modification insoluble de ce corps. L'hydrate d'acide titanique est représenté par la formule $2TiO^2 + HO$. Chauffé à l'abri du contact de l'air, cet hydrate devient noirâtre, ce qui peut tenir à un commencement de réduction opéré par l'ammoniaque; à l'air libre, il devient brun, et prend un éclat assez vif.

L'acide titanique obtenu par l'ammoniaque devient phosphorescent comme l'oxyde de chrome, quand on le calcine au rouge; il cesse d'être soluble dans les acides étendus après avoir été fortement calciné; sa dissolution ne s'opère plus alors que par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique concentré. L'acide titanique, précipité par ébullition, diffère essentiellement de celui qu'on obtient par l'ammoniaque, il se rapproche de l'acide calciné par sa propriété de n'être plus soluble que dans l'acide sulfurique concentré.

Ces deux modifications de l'acide titanique se comportent, l'une par rapport à l'autre, comme les deux modifications de l'oxyde d'étain que M. Berzélius a fait connaître depuis longtemps.

On trouve dans la nature trois minéraux essentiellement composés d'acide titanique, souillé seulement d'une petite quantité d'oxyde de fer, et qui ressemblent au précipité donné par l'ammoniaque après sa calcination.

Le *rutile*, minerai d'un brun rougeâtre, se compose d'acide titanique mêlé d'environ 1 pour 100 d'oxyde de fer. Sa densité varie de 4,180 à 4,291. La *brookite* ne diffère du rutile que par sa forme qui est un prisme rhomboïdal droit. Sa densité varie de 4,128 à 4,192. M. H. Rose l'a trouvée composée d'acide titanique souillé de 1,41 pour 100 d'oxyde de fer. L'analyse de l'*anatase* présente à peu près la même densité et la même composition.

Le rutile, la brookite et l'anatase sont trois corps cristallisés, qui, avec la même composition chimique, ont des formes cristallines qu'on ne peut faire dériver l'une de l'autre. C'est le premier exemple d'une trimorphie bien tranchée entre des corps d'une composition tout à fait semblable.

Le changement de pesanteur spécifique, qu'une élévation de température fait éprouver aux trois variétés naturelles d'acide titanique, a également lieu pour l'acide titanique préparé artificiellement. L'acide titanique précipité par l'ammoniaque, lavé complétement, séché et calciné légèrement, et aussi vite que possible, sur une lampe à alcool, possède la pesanteur spécifique de l'anatase.

La densité de l'acide titanique augmente en raison de l'élévation et de la durée de la température à laquelle on l'expose. Ainsi chauffé au feu de porcelaine, l'acide titanique, d'une densité de 3,610, acquiert une densité de 4,244 à 4,254.

Ces observations sur l'acide titanique ont conduit M. H. Rose à faire l'analyse *du fer titané*, qu'on rencontre assez abondamment dans la nature. Ce minerai se trouve, selon l'habile chimiste de Berlin, composé de :

Acide titanique.	43,73
Peroxyde de fer.	42,70
Protoxyde de fer.	13,57
	100,00.

Ces résultats analytiques diffèrent très-sensiblement de ceux obtenus par M. Mosander et M. Kobell. M. H. Rose les explique, en remarquant que l'oxyde de titane s'est transformé en entier en acide titanique aux dépens de l'oxyde de fer, par suite de la haute température que ces chimistes ont employée.

73. — De la transformation du sulfate de plomb en sulfure; par M. KERSTEN (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 491).

On sait que le sulfate de chaux est réduit et converti en sulfure par les matières organiques avec lesquelles il est laissé longtemps en contact. M. Kersten a répété cette expérience avec le sulfate de plomb. Il a ainsi trouvé que ce sulfate, mouillé d'eau et laissé pendant huit mois en contact avec du sucre, du bois pourri

ou des feuilles vertes, se transforme partiellement en sulfure. Cette transformation est beaucoup plus rapide avec les feuilles vertes qu'avec le bois pourri.

74. — Iodure double de plomb et d'ammonium; par M. Voelckel (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXII, p. 252).

M. Behrens obtint un sel double jaune, cristallisé en aiguilles en traitant par l'acétate de plomb une dissolution concentrée et bouillante d'iodure de potassium et de chlorure d'ammonium. Ce sel fut analysé par M. Voelckel, qui le trouva composé de 73, 78 p. $\frac{0}{0}$ d'iodure de plomb, et de 26,22 p. $\frac{0}{0}$ de chlorure d'ammonium. Il en déduisit la formule 2 PbI + $3NH^4Cl$.

75. — De l'action que l'iode exerce sur quelques sels et des produits qui en résultent; par M. Filhol (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 761).

M. Berthemot a fait connaître une combinaison bleue qui contient de l'iode et du plomb. Cette combinaison, reproduite par M. Durand, a été analysée par M. Filhol; il lui assigne la formule suivante :

$$PbI + PbO, I + 4 (CO^2, PbO).$$

Ce produit très-complexe s'obtient dans son plus grand état de pureté en précipitant du sous-acétate de plomb par une dissolution qui renferme en mélange un équivalent de biiodure de potassium, et 4 équivalents de carbonate de potasse.

M. Filhol décrit encore une combinaison très-instable, d'un rouge violacé qui paraît devoir se représenter par PbI + PbO, I. Elle abandonne à + 110° un équivalent d'iode et devient verte; si l'on chauffe à + 130°, elle n'éprouve aucune perte nouvelle, mais sa couleur change et devient jaune. Cette combinaison s'obtient en précipitant l'acétate de plomb par le biiodure de potassium.

76. — Préparation de l'acétate de plomb liquide (*Journ. de pharm.*, t. V, p. 139, 3e série).

M. Deschamps assure qu'il prévient très-bien la présence du cuivre dans le sous-acétate de plomb, en ajoutant quelques lames de plomb au mélange.

Ainsi l'on fait bouillir :

Acétate de plomb cristallisé	1500
Litharge pulvérisée. . . .	500
Eau distillée.	4500
Feuilles de plomb.	

jusqu'à ce qu'il y ait 5810 de liquide. A la faveur des lames de plomb l'ébullition peut être entretenue dans une bassine de cuivre, sans que ce métal soit endommagé.

77. — Note sur la présence du plomb à l'état d'oxyde ou de sel dans divers produits artificiels; par M. Chevreul (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 257).

M. Chevreul passe en revue quelques faits qui le conduisent aux conclusions suivantes :

1° Les étoffes de laine destinées à conserver un fond blanc ou à recevoir des couleurs claires, doivent être soigneusement soustraites au contact des composés de plomb ou de cuivre.

2° Les étoffes de laine dans l'encollage de leur chaîne et les étoffes de coton dans leur apprêt, peuvent renfermer un composé de plomb.

3° Les réactifs qui ont séjourné dans les flacons de verre peuvent contenir du plomb enlevé au verre du flacon.

78.—Sur le sous-nitrate de bismuth ; par M. Buchner (*Repertorium der pharmacie*, t. XXXIII, cahier 1, p. 1).

M. Dulk démontra, contrairement à l'opinion de plusieurschimistes, que le précipité blanc de nitrate de bismuth, d'un usage assez fréquent en médecine, a une composition constante, soit qu'on le prépare en précipitant par l'eau le nitrate neutre cristallisé, soit qu'on l'obtienne en précipitant de la même manière la dissolution acide de bismuth. M. Buchner s'est assuré que dans l'un et l'autre cas, le sel blanc basique qui se produit, a pour formule : $BiO, NO^5 + 2BiO, HO$.

79. — Sur les équivalents du cuivre, du mercure et du soufre; par MM. Erdmann et Marchand (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 385).

L'équivalent du cuivre 395,695 avait été déterminé par M. Berzélius en réduisant l'oxyde de cuivre par l'hydrogène. Si ce nombre

est exact, la loi du docteur Prout n'est point applicable dans ce cas; $H = 1 - Cu = 31,7$.

MM. Erdmann et Marchand ont cru nécessaire de répéter l'expérience de M. Berzélius.

Du cuivre a été précipité par voie gavanoplastique et dissous dans l'acide nitrique pur. Le nitrate de cuivre ainsi obtenu a été calciné dans une capsule de platine au-dessus d'une lampe à l'alcool.

Cette dernière circonstance est importante à noter; car dans un creuset de Hesse, entouré de charbon, une partie de l'oxyde est ramenée à l'état de protoxyde.

L'oxyde de cuivre pur fut ensuite calciné dans un tube de verre, traversé par un courant d'air sec. Enfin l'oxyde, calciné et pesé, fut réduit par un courant d'hydrogène qui passait d'abord par un bain d'acide sulfurique, puis par un long et large tube rempli de fragments de potasse. L'eau obtenue était parfaitement exempte d'acide nitrique. Sur le cuivre refroidi dans l'hydrogène, on fit arriver un courant d'air sec; le tube fut alors pesé avec le cuivre en ramenant la pesée au vide.

51,032 grammes de ce cuivre brûlé dans l'oxygène, ne donna que 0,016 grammes d'eau. Il n'avait donc condensé dans ses pores qu'une quantité insignifiante d'hydrogène.

La moyenne de 4 analyses a donné :

Cuivre.	79,86
Oxygène.	20,14
	100,00

De là l'équivalent du cuivre = 396,6. Ce nombre ne diffère que d'une unité du nombre trouvé par M. Berzélius; il est donc encore loin d'être un multiple exact de l'équivalent de l'hydrogène.

MM. Erdmann et Marchand ont également essayé de déterminer l'équivalent du mercure par l'analyse du peroxyde de mercure.

Le mercure métallique obtenu par la calcination de son oxyde n'est pas parfaitement pur; il coule mal, et est quelquefois recouvert d'une pellicule grise, résultat d'une oxydation superficielle. Pour obvier à cet inconvénient, il faut recueillir le mercure dans une atmosphère de gaz acide carbonique, en employant un appareil convenable.

La moyenne de cinq analyses a donné :

Mercure.	92,597
Oxygène.	7,403
	100,000

De là l'équivalent du mercure . . .	1250,9
M. Berzélius adopte le nombre . . .	1265,32.

La méthode employée par M. Berzélius pour fixer l'équivalent du soufre, consistait à dissoudre un poids déterminé de plomb dans l'acide nitrique pur, à traiter cette solution par l'acide sulfurique, à évaporer et à peser le sulfate de plomb après la calcination. MM. Erdmann et Marchand font remarquer que cette méthode offre plusieurs chances d'erreur. Ainsi le sulfate de plomb soumis à une calcination très-forte perd beaucoup trop de son poids; et si la calcination n'est pas assez forte, tout l'excès d'acide sulfurique n'est pas éliminé ; en sorte qu'il est très-difficile de saisir exactement le degré de calcination nécessaire : 7,92 de sulfate de plomb, préparé en précipitant l'acétate de plomb par l'acide sulfurique, ont perdu, après 8 minutes de calcination, 9 milligrammes.

Après 18 minutes de calcination, cette même quantité de sel a perdu 26 milligrammes; après 28 minutes, elle en a perdu 37.

Cette perte est due à une décomposition partielle du sel. La couleur blanche du sulfate de plomb se change en une couleur jaunâtre, laquelle redevient blanche à l'aide de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique. La méthode de dosage par le sulfate de plomb doit donc être abandonnée.

L'exactitude avec laquelle on peut doser le mercure dans ses combinaisons avec l'oxygène et le soufre, et la facilité avec laquelle on obtient le sulfure de mercure à l'état pur, ont conduit les auteurs à se servir de ce composé mercuriel pour la détermination de l'équivalent du soufre.

Le cinabre du commerce contient quelquefois des traces d'une matière ferrugineuse fixe et un mélange de soufre accidentel. MM. Erdmann et Marchand ont choisi pour leurs analyses de beaux échantillons de cinabre cristallisé de Hollande.

La moyenne de quatre analyses donne pour la composition du cinabre :

Mercure.	86,211
Soufre.	13,789
	100,000

En admettant 1250,6 pour l'équivalent du mercure, celui du soufre devient 200,07.

80. — Sur l'hydrure de cuivre; par M. Wurtz (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XL, p. 250).

On fait dissoudre 1 partie d'hypophosphite de baryte dans de l'eau, et l'on en précipite complétement la baryte par l'acide sulfurique; on ajoute à la liqueur filtrée 0,8 de sulfate de cuivre en solution concentrée. Le mélange est chauffé doucement à une température qui ne doit pas dépasser 70 degrés. La liqueur prend une teinte verte, puis il s'y forme un précipité jaune qui se fonce de plus en plus, jusqu'à présenter la couleur du kermès. A ce point de l'opération, on remarque souvent un dégagement de petites bulles d'hydrogène : il faut alors refroidir brusquement le ballon. On filtre la liqueur refroidie, et on lave le dépôt dans une atmosphère d'acide carbonique avec de l'eau privée d'air. On sèche ensuite l'hydrure de cuivre en comprimant le filtre entre des feuilles de papier joseph.

M. Wurtz admet qu'il se forme d'abord du sulfate cuivreux, d'où dérive ensuite l'hydrure métallique.

L'hydrure de cuivre est une poudre d'un brun foncé; à l'état sec, il se décompose déjà à + 55°. Si on le chauffe en vase ouvert à + 60°, cette décomposition est souvent brusque et s'opère, avec une espèce de sifflement, sur toute la masse qui est vivement projetée. L'hydrure humide se décompose moins facilement.

A l'air, il se convertit en une poudre jaune d'oxyde cuivreux; il s'enflamme dans le chlore.

L'acide chlorhydrique concentré le décompose et se trouve en même temps décomposé : il se fait une vive effervescence d'hydrogène et il se forme du chlorure cuivreux.

La composition de cette combinaison remarquable, très-bien définie par M. Wurtz, a été établie en décomposant par la chaleur des quantités indéterminées d'hydrure de cuivre encore humide; elle paraît devoir se représenter par Cu^2H, correspondant au protoxyde Cu^2O. L'hydrogène fourni par l'analyse s'est toujours trouvé un peu inférieur à la quantité qu'indique le calcul.

81. — De la formation de l'acide cuivrique ; par M. Krüger (*Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff*, t. LXII, p. 445).

M. Krüger prétend que lorsqu'on traite les chlorures d'oxydes (chlorures de chaux, de baryte, de potasse) par le nitrate de cuivre ou l'oxyde de cuivre hydraté, il se forme des combinaisons particulières d'acide cuivrique avec ces bases.

Cette assertion ne repose sur aucune donnée analytique.

82. — Sur la réduction du bioxyde de cuivre par la chaleur, et sur le nouvel oxyde qui en résulte ; par MM. Favre et Maumené (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 658).

Lorsqu'on chauffe fortement le bioxyde de cuivre, il se fond, dégage de l'oxygène et perd ainsi les $\frac{8}{100}$ de son poids. Il se forme un oxyde qui a pour formule $Cu^5O^3 = 2Cu^2O + CuO$. Cet oxyde est dur et cassant ; il est presque aussi rouge que le protoxyde lorsqu'on le réduit en poudre. Cette réduction du bioxyde de cuivre n'est pas à craindre dans les analyses où, pour doser le cuivre à l'état de bioxyde, on ne dépasse pas la chaleur d'une bonne lampe à alcool.

83. — Sur un sulfure de cuivre qui permet de doser ce métal ; par M. Brunner (*Institut*, 4 septembre 1844, p. 301).

M. Brunner a préparé du sulfure de cuivre au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, dirigé dans une solution de sulfate de cuivre ; après l'avoir lavé avec de l'eau chargée d'acide hydrosulfurique, il l'a séché dans un courant d'air à $+100°$; il a déterminé le soufre par l'acide nitrique fumant, puis par l'eau régale, qui ont ainsi formé de l'acide sulfurique dosé à l'état de sulfate de baryte. Le soufre s'est trouvé dans une proportion de 35,78 p. $\frac{0}{0}$; le calcul donne 33,70 pour CuS.

Le même sulfure, chauffé dans un courant d'hydrogène, tant que le soufre s'est dégagé, a été traité comme le précédent et a fourni une quantité de soufre égale à 20,03 p. $\frac{0}{0}$; le calcul donnerait 20,26, en supposant que le sulfure ait pour composition Cu^2S.

M. Brunner se demande si le second procédé ne serait pas applicable à la détermination du cuivre, aussi bien que la conversion en oxyde. Il ne paraît pas s'être assuré, par un plus grand nombre d'expériences, que le sulfure de cuivre passait toujours à l'état de protosulfure.

84. — Recherches sur les carbonates de cuivre; par M. P. A. Favre (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 116).

Lorsque l'on dissout les carbonates de cuivre dans une solution saturée de carbonate d'ammoniaque, on obtient une liqueur d'un beau bleu. Si l'on étend cette liqueur de deux fois son volume d'alcool, il se forme, après douze heures de repos, de gros cristaux d'un bleu intense qui ont pour formule :

$$CuO, AzH^3 + CO^2.$$

La liqueur qui a laissé déposer les cristaux précédents, abandonnée à l'air, fournit une croûte cristallisée d'un vert bleuâtre, qui a pour composition :

$$2CuO + CO^2 + 2HO.$$

Le carbonate ordinaire, soumis de suite à la chaleur d'un bain-marie, passe rapidement du bleu au vert, et a donné les nombres de M. Berzélius :

$$2CuO + CO^2 + HO.$$

Le même carbonate, comprimé et séché à l'air, reste bleu, et donne des nombres de composition qui se rapprochent de :

$$2CuO + CO^2 + 3HO.$$

Desséché à + 110°, il perd de l'eau et s'arrête à la composition suivante :

$$2CuO + CO^2 + 2HO.$$

Si l'on étend d'une grande quantité d'eau la liqueur bleue qui a fourni le carbonate cupro-ammonique, il se fait un précipité bleu de composition particulière. Séché à l'air, ce dernier sel donne des nombres qui se rapprochent de :

$$3CuO + CO^2 + 3HO.$$

Chauffé à + 110 degrés, il perd 1 équivalent d'eau, en prenant une teinte verte, et se représente par :

$$3CuO + CO^2 + 2HO.$$

85. — Sur les carbonates de cuivre ; par M. Brunner (*Institut*, 19 juin 1844, p. 214).

M. Brunner a versé un léger excès de carbonate de soude dans une dissolution de sulfate de cuivre à la température ordinaire. Il s'est formé un précipité bleu clair, volumineux, qui a été abandonné durant vingt-quatre heures en un lieu frais, puis lavé à grande eau, sans dépasser toutefois la température de + 10 degrés. Le volume du précipité a diminué sans que la couleur changeât. Le tout a été exprimé dans une toile, et séché de + 20 degrés à + 30 degrés.

L'analyse de la combinaison a fourni :

$$2CuO + 2HO + CO^2.$$

Le précipité paraît inséparable de quelques traces de sulfate.

Le carbonate bleu a été mis en digestion dans un matras chauffé doucement au bain-marie ; il est devenu d'un vert clair, sans aucune perte d'acide carbonique ; il a pris, en outre, un aspect grenu et pesant. Après avoir été maintenu vingt-quatre heures à + 50 degrés, il a été analysé ; sa composition se représente par :

$$2CuO + HO + CO^2.$$

En chauffant à + 100 degrés le matras dans lequel le précipité bleu est introduit, il passe rapidement au brun, et perd incessamment de l'acide carbonique. Après cinq jours d'une ébullition continue, tout l'acide carbonique n'est pas encore dégagé ; après cinq heures le précipité brun ne retient plus que 3 pour 100 d'eau, et autant d'acide carbonique ; après cinq jours il ne conserve plus que 1,87 d'acide carbonique et 1,25 pour 100 d'eau. L'oxyde de cuivre se dissout lorsqu'on emploie un excès de carbonate de soude, mais la liqueur filtrée abandonne rapidement de l'oxyde noir par la chaleur. Il s'ensuit que le carbonate mal lavé brunit beaucoup plus vite lorsqu'on le chauffe.

86. — Constitution des sous-sels de cuivre. — Sous-sulfates ; par M. Denham Smith (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. 23, p. 496).

La méthode suivie par M. Denham Smith pour déterminer la composition des sous-sulfates de cuivre, consiste à dissoudre le sel à analyser dans l'acide chlorhydrique pur, pour précipiter ensuite

l'acide sulfurique par un sel de baryte. Par une calcination suffisamment prolongée, les sous-sulfates de cuivre perdent tout leur acide sulfurique, et laissent pour résidu de l'oxyde de cuivre pur qui peut être pesé. La quantité d'eau a été déterminée indirectement, et par la différence trouvée entre le poids du sel employé et celui de l'oxyde de cuivre et de l'acide sulfurique obtenus.

Le sulfate tribasique de cuivre s'obtient à l'état d'une poudre vert pâle, en faisant bouillir et laissant en digestion pendant quarante-huit heures 250 grammes de sulfate de cuivre, avec le précipité brun noir qui se forme quand on traite 250 grammes de sulfate de cuivre par un excès de potasse; cet oxyde doit être lavé à l'eau chaude jusqu'à ce qu'il ne contienne plus d'alcali. La masse verte, obtenue par l'évaporation de la liqueur, est alors traitée par l'eau et lavée convenablement pour la purifier complétement du sulfate de cuivre non combiné.

M. Denham Smith admet la formule $SO^3, 3CuO, 2HO$ pour ce sulfate tribasique; il fait remarquer qu'il n'a pu obtenir le sel décrit par M. Berzélius, et qui contiendrait 3 équivalents d'eau. Les résultats de M. Denham Smith s'accordent d'ailleurs avec ceux du docteur Thomson et de M. Brunner, qui ont analysé le sous-sulfate préparé par le procédé de Berthollet, en faisant bouillir ensemble 1 équivalent d'oxyde de zinc et 2 équivalents de sulfate de cuivre.

Le sulfate tétrabasique de cuivre se produit dans un grand nombre de circonstances, et peut se préparer par différents moyens, soit en traitant à froid 1 équivalent de sulfate de cuivre par 1 équivalent d'oxyde de cuivre précipité et bien lavé, soit en décomposant le sulfate ammoniacal par une grande quantité d'eau. Plusieurs analyses de ce sel ont conduit à la formule $SO^3, 4CuO, 4HO$, déjà adoptée par MM. Graham et Kane pour le sulfate tétrabasique de cuivre.

D'après M. Smith, ce sel chauffé de 215 à 240 degrés, devient d'un vert d'herbe en perdant 1 seul équivalent d'eau. Le sel vert $SO^3, 4CuO, 3HO$ ne change pas de couleur quand il est mouillé, et ne possède pas la propriété de se combiner avec l'eau pour régénérer le sel primitif.

Ces résultats diffèrent complétement de ceux du docteur Kane; suivant lui, le sulfate tétrabasique $SO^3, 4CuO, 4HO$ perd toute son eau vers 150 degrés, et le résidu brun peut absorber rapidement, et avec dégagement de chaleur, les 4 équivalents d'eau qu'il a perdus en même temps que le sel reprend la couleur qui lui est propre.

Le sulfate SO^3, $4CuO$, $3HO$ avait d'ailleurs été déjà obtenu par M. Brunner, en faisant bouillir équivalents égaux de sulfate de cuivre et de sulfate de potasse.

M. Denham Smith obtient encore un autre hydrate de sulfate tétrabasique de cuivre en précipitant une solution très-étendue de sulfate de cuivre par un léger excès d'une solution de potasse très-étendue. Ce sel se présente sous forme d'une poussière légère d'un bleu pâle, et il a pour formule : SO^3, $4CuO$, $5HO$.

On obtient un sulfate de cuivre pentabasique en ajoutant de la potasse en excès à une solution de sulfate de cuivre. Il se forme un précipité bleu clair qui devient bientôt d'un vert presque noir quand on ne le lave pas rapidement. Souvent aussi ce changement a lieu pendant la dessiccation à l'air et sans élever la température. M. Denham Smith l'attribue à la perte de l'eau de combinaison.

Quand il n'a pas éprouvé cette modification, le sulfate pentabasique se présente sous forme d'une poussière bleue, et contient 6 équivalents d'eau SO^3, $5CuO$, $6HO$; chauffé sur un bain de sable, ce sel prend une teinte d'un vert olive en perdant 2 équivalents d'eau. Sa formule devient SO^3, $5CuO$, $4HO$.

L'auteur a fait de vains efforts pour se procurer le sulfate bibasique de cuivre SO^3, $2CuO$, décrit par le docteur Thomson. Il n'a pas réussi davantage à l'égard du sulfate de cuivre octobasique SO^3, $8CuO$, $12HO$, analysé par M. Kane ; l'existence de ces deux sels lui paraît donc très-problématique.

Après avoir montré que les vues émises par MM. Graham et Kane sur les sels basiques ne peuvent s'appliquer raisonnablement aux sous-sels de cuivre, M. Denham Smith propose d'admettre que dans les sous-sulfates de cuivre le sulfate de cuivre anhydre est combiné avec 1 ou plusieurs équivalents d'oxyde de cuivre hydraté. Ces combinaisons pourraient ensuite s'unir avec des proportions d'eau déterminées, comme les sels neutres ou acides qui renferment de l'eau de cristallisation séparable par une élévation de température.

Le tableau suivant rend compte de cette manière de voir, d'ailleurs en harmonie avec la constitution des sous-sulfates de cuivre étudiés par M. Denham Smith.

Sulfates de cuivre.

Sulfate neutre anhydre. . . . . SO^3, CuO.

Sulfate neutre vert.		$SO^3CuO + HO$.
Sulfate neutre bleu.		$SO^3CuO + 5HO$.
Sulfate tribasique.		$SO^3CuO + 2CuO, 2HO$.
Sulfate tétrabasique,	1[re] forme.	$SO^3CuO + 3CuO + 3HO$.
	2[e] forme.	$SO^3CuO + 3CuO, 3HO + HO$.
	3[e] forme.	$SO^3CuO + 3CuO, 3HO + 2HO$.
Sulfate pentabasique,	1[re] forme.	$SO^3CuO + 4CuO, 4HO$.
	2[e] forme.	$SO^3CuO + 4CuO, 4HO + 4HO$.

87. — Changement de couleur des solutions du chlorure de cuivre; par E. Solly (*Philosophical Magazine,* 3[e] série, t. XXIII, p. 367).

On sait que la couleur de certains sels de cuivre varie suivant leur état d'hydratation. M. Solly a choisi le chlorure de cuivre pour étudier ces changements remarquables.

Le chlorure de cuivre sec est d'un brun jaunâtre; dissous dans une petite quantité d'eau il donne une solution *brun obscur;* cette solution plus étendue devient d'un *vert d'herbe;* enfin, si l'on ajoute encore de l'eau, elle passe au *bleu clair.* En évaporant graduellement une solution étendue de chlorure de cuivre, on la voit parcourir successivement les phases du *bleu au vert* et du *vert au brun.*

Si au lieu d'évaporer lentement une solution bleue et étendue, on la porte brusquement à l'ébullition, sa couleur change immédiatement et passe au vert clair. Cet effet est dû à la chaleur seule, et diffère essentiellement du phénomène produit par la concentration. Il suffit, pour s'en convaincre, de laisser refroidir la dissolution brusquement chauffée pour lui voir reprendre sa couleur bleue caractéristique. Ce changement du bleu au vert, et *vice versâ,* peut être répété un grand nombre de fois en chauffant et refroidissant alternativement la solution, sans la concentrer ou l'étendre.

Quand à une solution de nitrate ou de sulfate de cuivre, on ajoute une solution étendue de sel marin, la liqueur reste bleue; mais vient-on à évaporer le mélange des deux sels, la couleur passe au vert d'une manière permanente. De là, on concluait que dans ce dernier cas les deux sels s'étaient réciproquement décomposés, tandis que, dans la solution étendue, les affinités étaient dans un état d'équilibre tel qu'un léger changement de température pouvait déterminer les arrangements des acides et des bases. M. Solly pense, au contraire, que le chlorure de cuivre se forme dès que l'on mélange

les deux solutions froides; la liqueur devient verte par la concentration, comme une solution bleue et étendue de chlorure de cuivre. A l'appui de cette manière de voir, il ajoute qu'en décomposant le sulfate de cuivre par du chlorure de calcium ou de barium, on obtient, après la séparation du sulfate de chaux ou de baryte, une solution de chlorure de cuivre dont la couleur bleue ou verte dépend uniquement de l'état de concentration des solutions employées; si elles sont étendues, la liqueur passe du bleu au vert par évaporation; si elles sont concentrées, la couleur est verte immédiatement.

88. — Note sur quelques réactions propres au bichlorure de mercure; par M. E. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 742).

Le bichlorure de mercure n'est pas précipité par le bichromate de potasse, quelle que soit la concentration des deux solutions alcalines. Mais si l'on fait un mélange des deux sels dans la proportion d'un équivalent de chacun, et que l'on dissolve à chaud, il se fait, par le refroidissement de la liqueur, une cristallisation très-abondante d'un beau composé rouge, dur et assez friable; ce sel peut être repris par l'eau, et cristalliser de nouveau sans décomposition.

Les cristaux se groupent ordinairement en étoiles, et présentent isolément la forme d'un prisme droit rhomboïdal, terminé par les pyramides de l'octaèdre rhomboïdal; la poudre de ce sel est d'un jaune vif; la chaleur le décompose en volatilisant du bichlorure de mercure; la séparation qui se fait ainsi pourrait permettre de fixer la composition du sel : il se produit cependant une très-petite quantité de chrome.

Mais l'analyse se fait de la manière la plus nette, à l'aide de l'éther, qui laisse le bichromate de potasse intact. La forme des cristaux est même conservée, bien qu'il n'y reste pas traces de bichlorure; on trouve ainsi que le sel perd constamment 47,5 pour 100 de son poids, ce qui conduit à la formule suivante :

$$2(CrO^3)KO + HgCl.$$

L'alcool absolu exerce une action analogue à celle de l'éther. On essaie vainement de produire une combinaison semblable avec les autres chlorures métalliques; le chlorure de potassium fournit bien

une liqueur d'un brun noir ; mais il est impossible d'en séparer aucun produit qui semble défini.

Cette combinaison particulière du bichlorure rappelle la manière tout à fait exceptionnelle dont le même composé se comporte avec les acides ; ainsi l'on sait que l'acide sulfurique concentré ou affaibli ne décompose pas le bichlorure de mercure ; il en est de même de l'acide nitrique, au sein duquel se forme le sublimé par l'addition de l'acide chlorhydrique. L'acide iodique ne précipite pas davantage le bichlorure, bien que l'iodate de bioxyde de mercure soit tout à fait insoluble. En un mot, le bichlorure de mercure, malgré sa solubilité, résiste à l'effet général des acides énergiques, qui agissent toujours sur les éléments des chlorures dissous, en prenant la base et en éliminant l'acide chlorhydrique.

Mais si le bichlorure de mercure résiste aux sollicitations de l'affinité dans le sens où elles s'exercent ordinairement, il y cède, par un contraste bien remarquable, dans un sens où il est rare que l'affinité des chlorures se développe. Ainsi, dans le bichlorure de mercure, c'est le chlore qui tend directement à quitter le métal, et les éléments de l'eau n'interviennent pas dans la réaction, au sein même d'une solution aqueuse ; aussi la même tendance se manifeste-t-elle si l'on se sert de l'alcool absolu comme dissolvant. L'auteur ajoute qu'il aurait pu rappeler ici les décompositions organiques dans lesquelles le bichlorure de mercure se trouve réduit ; mais le caractère qu'il indique ne s'y décèle pas encore assez. L'action de l'iode sur le bichlorure de mercure signale très-clairement cette disposition spéciale du chlore et du mercure combinés ; l'iode déplace en réalité le chlore, et forme en même temps du chlorure d'iode et de l'iodure de mercure.

On pourrait croire que cette décomposition, inverse de celle qui s'exerce à l'égard de tous les autres métaux, est due à l'insolubilité du biiodure de mercure ; mais il n'en est rien. La décomposition ne s'effectue précisément qu'en raison de la solubilité du biiodure de mercure dans le milieu qui sert de dissolvant ; ainsi elle est presque insensible lorsqu'on emploie une solution aqueuse de sublimé, tandis qu'elle est complète avec une solution alcoolique. On recueille, par l'évaporation de l'alcool contenant de l'iode et du bichlorure dissous, de beaux cristaux rouges de biiodure. Ce phénomène a induit M. Lassaigne en erreur, et lui a fait décrire (*Annales de chimie et de physique*, 2[e] série, t. LXIII, page 106), un

composé étrange de bichlorure de mercure et d'iode qui n'existe pas. Il avait fondé son existence sur une réaction, très-intéressante d'ailleurs, du bichlorure de mercure sur l'iodure d'amidon; ce dernier est décoloré par le sublimé qui lui enlève l'iode pour former du biiodure de mercure et du chlorure d'iode, tous deux sans action apparente sur l'amidon; mais on fait très-bien reparaître la coloration bleue par une goutte d'iodure de potassium qui réagit sur le chlorure d'iode et met l'iode en liberté.

Cette disposition particulière faisait pressentir que l'iodure de mercure ne serait pas attaqué par le chlorure d'iode, et c'est en effet ce que l'expérience confirme. L'iodure de mercure fait exception, sous ce rapport, à tous les iodures métalliques.

M. François Selmi, dans une note sur la solubilité de l'iode dans les liqueurs salines (*Journal de l'Institut*, 2 janvier 1844), avait constaté que l'iode disparaît dans une solution aqueuse de bichlorure de mercure; mais la nature tout exceptionnelle de la réaction ne l'avait point préoccupé.

M. Millon ajoute néanmoins que l'affinité de l'iode pour le mercure ne l'emporte plus sur celle du chlore, dès que l'on abandonne les dissolvants. Ainsi, dans une atmosphère de chlore, si ce dernier est en grand excès, le biiodure de mercure est entièrement converti en bichlorure.

89. — Sur la formation d'un nouvel oxydochlorure de mercure; par M. ROUCHER (*Revue scientifique*, 2e série, t. III, p. 87).

L'action de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de mercure semblerait, au premier abord, devoir simplement donner naissance à du bichlorure; mais l'examen plus détaillé du fait a amené M. Roucher à reconnaître que, toutes les fois que l'oxyde de mercure se trouve en excès vis-à-vis du bichlorure, les deux corps se combinent et peuvent donner naissance à plusieurs composés d'aspects très-divers; parmi ceux-ci se trouvent, en première ligne, l'oxydochlorure noir, analysé récemment par M. Thaulow,

$$2HgO, HgCl,$$

puis un corps blanc jaunâtre, cristallin, se déposant toujours de la liqueur mercurielle en même temps que le bichlorure, avec lequel son aspect, aussi bien que son mode de production, ont dû souvent le faire confondre.

Le nouveau composé se sépare toujours, mais en quantité variable suivant les circonstances, d'une solution aqueuse de bichlorure, qui a bouilli sur un excès d'oxyde, et que l'on abandonne à la cristallisation par refroidissement.

Le premier dépôt qui se fait dans la liqueur filtrée est un mélange confus d'oxydochlorures diversement colorés et sans forme bien définie. Ceux-ci se précipitent en presque totalité à une température supérieure à 60 degrés. Le liquide décanté alors, s'il n'est pas trop concentré, laisse apparaître, entre 50 et 40 degrés, au milieu des cristaux de bichlorure, une infinité de cristaux plus ténus, isolés les uns des autres, moins transparents, et d'une tout autre forme que les premiers. Ce sont des prismes obliques, à base rhombe, tronqués sur deux arrêtes verticales ; vus en masse, ils offrent une teinte blanche tirant sur le jaune paille très-clair.

On les sépare très-bien des cristaux de bichlorure à l'aide de l'alcool absolu, qui dissout les derniers et laisse l'oxydochlorure intact, en raison de son insolubilité dans ce véhicule.

La composition de ce corps, déterminée par le dosage de ses trois éléments, lui assigne pour formule

$$HgO,\ 2HgCl.$$

Outre cet oxydochlorure, il se forme quelquefois, dans la liqueur qui le fournit, un autre composé également blanc, cristallin aussi, mais sous forme de paillettes nacrées très-légères et très-brillantes ; ces paillettes offrent cela de particulier, qu'elles sont altérables dans toute espèce de véhicule, si ce n'est le liquide au sein duquel elles ont pris naissance. L'alcool absolu les altère néanmoins avec moins de promptitude que tous les autres, et les ramène à la composition du premier oxydochlorure blanc cristallin, en détruisant leur forme, ce qui fait soupçonner qu'elles contiennent encore plus de bichlorure que ce dernier.

90. — Sur l'oxydochlorure de mercure; par M. Thaulow (*Journal für prakt. Chemie Erdmann.* Mars 1844, t. XXXI, p. 370).

M. Thaulow rappelle que, dans la formation de l'acide hypochloreux, par le chlore et le bioxyde de mercure, il se forme un produit blanc, amorphe, insoluble dans l'eau, lequel est une combi-

naison de bioxyde et de bichlorure de mercure. Cette combinaison a été récemment caractérisée et analysée par M. Roucher, qui l'a obtenue dans des circonstances différentes, définies avec soin.

En remplaçant le chlore gazeux par l'hydrate de chlore, dans la préparation de l'acide hypochloreux, M. Thaulow a obtenu un composé noir, d'apparence cristalline, qui, chauffé dans un tube de verre, se décomposa en chlorure de mercure, oxygène et mercure métallique. Cet oxydochlorure a pour formule

$$2HgO + HgCl.$$

91. — Purification du mercure (*Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 242).

On agite le métal à $+40$ degrés, avec une solution concentrée de nitrate de mercure.

92. — Sur l'iodide de mercure en dissolution; par M. SELMI (*Institut*. Mars 1844, p. 102).

Les dissolutions saturées de biiodure de mercure sont ordinairement incolores, ou faiblement colorées en jaune; elles ne laissent pas moins déposer par le refroidissement des cristaux colorés en rouge. Tel est le cas d'une dissolution alcoolique. M. Selmi pense que cet aspect de la dissolution indique un état particulier du biiodure de mercure différent de celui qu'il possède dans les cristaux rouges.

M. Selmi cite des expériences curieuses à l'appui de l'opinion qu'il avance.

Lorsqu'on verse une solution alcoolique de biiodure dans de l'eau pure, en agitant le mélange, la température exerce l'influence la plus prononcée sur l'aspect du précipité qui prend naissance. L'eau à peine tiède donne un dépôt de biiodure d'une couleur rouge brique; l'eau refroidie à 0° devient laiteuse et laisse déposer, après quelques heures, des flocons d'un jaune ocracé, sans perdre pour cela l'apparence d'une émulsion.

Dans ce dernier cas, il suffit d'ajouter au liquide laiteux quelques gouttes d'acide sulfurique, nitrique, oxalique, phosphorique, ou d'une solution de sulfate de magnésie, pour que la liqueur s'éclaircisse au bout d'une heure au plus.

Le biiodure jaune constituerait les dissolutions incolores; dans cet

état il se montre amorphe; mais il devient rouge et cristallin soit par l'agitation, soit par la chaleur.

Les solutions concentrées et bouillantes d'iodure alcalin sont colorées en rouge et laissent cristalliser par le refroidissement de l'iodure rouge.

Dans le courant de ses expériences, M. Selmi avait remarqué plusieurs fois qu'une même dissolution de biiodure de mercure encore chaude, versée dans différents verres, donnait, dans les uns, une formation toute de cristaux rouges, au milieu d'une liqueur limpide; et dans les autres, un dépôt qui se séparait, en cristaux jaunes, d'une liqueur trouble.

M. Selmi a reconnu que cette différence tenait à une petite quantité d'eau qui peut exister dans le verre. Les cristaux rouges se forment dans le verre sec; les cristaux jaunes, dans le verre humide. Il convient de prendre une solution alcoolique de biiodure saturé à chaud et refroidi à $+40°$.

M. Selmi essaya vainement de reproduire le même phénomène en introduisant dans le verre un peu de biiodure jaune obtenu soit par la précipitation, soit par l'échauffement de l'iodure rouge.

En terminant ses remarques, M. Selmi ajoute qu'on doit soupçonner quelque modification moléculaire analogue à celle du biiodure, toutes les fois qu'un corps coloré donne une dissolution incolore.

93. — Note sur la préparation des sulfates de mercure; par M. J. Lefort (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 414).

Sulfate de protoxyde de mercure.

Fourcroy a avancé que le sulfate de protoxyde de mercure se dissout dans l'acide sulfurique et forme un sel blanc cristallisable; cette indication s'est conservée dans les traités de chimie.

M. Lefort s'est convaincu que Fourcroy opérait sur un mélange de sulfate de protoxyde et de sulfate de bioxyde de mercure.

Il s'est assuré que le sulfate de protoxyde de mercure, traité à chaud ou à froid par l'acide sulfurique concentré ou étendu d'eau, ne se dissout pas en plus grande quantité dans ces véhicules que dans l'eau distillée. Il conseille, pour préparer du sulfate de protoxyde de mercure pur, de précipiter le protonitrate par du sulfate de soude, puis de laver le précipité avec de l'eau aiguisée d'acide nitrique, de manière à dissoudre tout le turbith qui a pu se former.

On lave le sel jusqu'à ce qu'il ne présente plus de réaction acide au papier de tournesol; mais il est important de ne pas pousser les lavages trop loin; car le protosulfate se décompose en effet partiellement par les lavages trop longtemps réitérés; il prend alors une légère teinte citrine. Une petite quantité du sel se trouve décomposée en turbith de bioxyde et en mercure métallique.

L'acide sulfurique et le nitrate de protoxyde de mercure donnent bien du sulfate de protoxyde de mercure parfaitement blanc; mais il retient toujours une certaine quantité d'acide sulfurique, que les lavages ne peuvent enlever.

Chauffé à + 300 degrés, le sulfate de protoxyde de mercure entre en fusion, puis se décompose.

Les analyses que M. Lefort a faites de ce sel s'accordent parfaitement avec la formule SO^3, Hg^2O.

Sulfate de bioxyde de mercure.

Le sulfate de bioxyde de mercure contient très-souvent du sulfate de protoxyde, aussi, pour la préparation du bichlorure de mercure, a-t-on conseillé d'ajouter une petite quantité de peroxyde de manganèse au mélange de sulfate de bioxyde et de sel marin.

Voici le procédé que M. Lefort conseille pour obtenir le sulfate de bioxyde de mercure parfaitement pur:

On traite par l'eau le produit que l'on obtient par l'action de l'acide sulfurique sur le mercure; on forme une certaine quantité de turbith que l'on redissout dans une suffisante quantité d'acide sulfurique.

Par ce moyen, tout ce qui est à l'état de sulfate de bioxyde entre en dissolution, tandis que le sulfate de protoxyde, étant très-peu soluble dans l'acide sulfurique, reste inattaqué.

On filtre les liqueurs, et on les évapore dans une capsule de porcelaine. La première action de la chaleur (si toutefois on n'a pas agi sur des liqueurs trop concentrées) est de précipiter une petite quantité de turbith; par de nouvelles évaporations, ce turbith se redissout, et des cristaux blancs nacrés de sulfate de bioxyde de mercure se déposent au fond de la capsule. On enlève les cristaux à mesure qu'ils se forment, et on évapore les eaux mères jusqu'à ce que des vapeurs d'acide sulfurique apparaissent.

On parvient facilement à séparer l'excès d'acide sulfurique qu'en-

traînent les cristaux, en les mettant au-dessus d'une brique sèche, placée elle-même sur une capsule pleine d'acide sulfurique que recouvre une cloche de verre.

Ce sel, ainsi préparé, a été analysé et a pour formule :

$$SO^3, HgO.$$

Sulfate de bioxyde de mercure tribasique (turbith minéral).

Des trois sulfates de mercure connus, le turbith minéral est, sans contredit, celui qui a attiré le plus l'attention des chimistes.

Le turbith préparé à froid a une couleur jaune moins foncée que le turbith préparé à chaud.

Lorsqu'il est préparé à froid, il contient depuis 1 jusqu'à 5 p. 100 d'eau d'interposition, qui ne peut s'éliminer que par une température de + 100 degrés.

Celui qui est préparé à chaud est toujours anhydre. Le turbith qui se précipite pendant l'évaporation des liqueurs contenant le sulfate de bioxyde de mercure, est encore anhydre et cristallise en rhomboèdres transparents.

L'analyse du turbith minéral a convaincu M. Lefort de l'interposition d'une certaine quantité d'acide sulfurique, car il a toujours obtenu 1 à 1 $\frac{1}{2}$ p. 100 en plus d'acide sulfurique que n'en donne le calcul.

C'est par le même phénomène d'interposition que M. Lefort explique la présence de l'eau du turbith préparé à froid. Cette eau y est si bien fixée, qu'une longue exposition au-dessus de l'acide sulfurique et de la chaux caustique, que les lavages à l'eau chaude, qui donnent du turbith anhydre lorsque l'on opère directement sur le sulfate de bioxyde de mercure, ne suffisent pas pour l'enlever.

La formule du turbith minéral est $SO^3, 3HgO$.

94. — Changement dans la structure moléculaire de l'argent; par M. Robert Warington (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. 24, p. 503).

M. Warington a eu l'occasion d'examiner un vase funéraire en argent, découvert en Angleterre entre Bow et Stratford, dans une terre à briques. Le métal était devenu très-cassant, et sa cassure brillante et caverneuse, examinée au microscope, rappelait beaucoup

celle de l'étain. Après avoir été chauffé au rouge pendant dix minutes, le même métal avait perdu cette fragilité extrême, et devait être ployé plusieurs fois sur lui-même pour arriver à le casser. Sa cassure laissait voir alors une masse compacte, tenace, composée de petits grains.

M. Warington a trouvé que 8,5 de ce métal contenaient :

7,66.	Argent.
0,52.	Chlorure d'argent.
0,24.	Cuivre.
0,06.	Oxyde de fer.
0,02.	Traces d'or et perte.
8,50.	

Le chlorure d'argent provenant sans doute de l'action prolongée des chlorures contenus dans le sol, formait à la surface du métal une pellicule légère pouvant s'enlever assez facilement.

Cette observation paraît démontrer que l'argent possède, comme plusieurs autres métaux, la propriété de changer sa structure moléculaire.

95. — Du peroxyde d'argent; par M. FISCHER (*Journal für prackt. Chemie*, t. XXXII, p. 108).

M. Fischer a constaté que le peroxyde d'argent obtenu par la voie galvanique au moyen du nitrate ou du sulfate, renferme toujours une certaine quantité d'acide nitrique ou d'acide sulfurique. Il présume que ce peroxyde a pour formule : Ag^2O^3; mais la trop petite quantité de matière ne lui a pas permis d'en faire l'analyse.

96. — Note sur la préparation de l'oxyde d'argent et sur un nouveau procédé de réduction du chlorure d'argent par la voie humide; par M. A. LEVOL (*Revue scientifique*, t. XIX, p. 100).

M. Levol rappelle que la conversion du chlorure d'argent en oxyde par l'action d'une solution alcaline, n'est pas un fait de découverte récente. M. Grégory l'a indiqué de la manière la plus précise dans une publication qui date de quelques mois. La note de M. Levol décrit toutes les circonstances de la réaction avec une netteté parfaite.

Si l'on met en contact à froid avec du chlorure d'argent encore

humide ou séché au bain-marie seulement, mais non fondu, une solution de potasse caustique à environ 30°B, pendant plusieurs jours et en agitant fréquemment, ce sel n'est point décomposé. Il passe au contraire à l'état d'oxyde en quelques minutes, et de la manière la plus complète si l'on porte la liqueur à l'ébullition.

Comme il est facile d'obtenir du chlorure d'argent pur, on comprend que l'oxyde, ainsi obtenu, peut être d'une grande pureté. M. Levol ajoute un moyen très-simple de passer de l'oxyde à l'argent métallique; il suffit d'ajouter du sucre à la liqueur alcaline.

97. — Analyse de monnaies antiques (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 334).

En analysant des monnaies antiques, M. Bruet a constaté que la plupart de ces monnaies contiennent du chlorure et du bromure d'argent. L'auteur s'est demandé, mais sans résoudre la question, si ce chlorure préexistait dans le minerai, ou bien s'il ne s'est pas formé peu à peu dans le sol où la monnaie est restée enfouie?

98. — Mémoire sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du platine; par M. Jules Reiset (*Extrait des Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XI, p. 417).

Le protochlorure de platine PtCl, traité par l'ammoniaque liquide, se transforme rapidement en une matière d'une couleur verte bien prononcée, en donnant lieu à une élévation de température considérable. Par une ébullition maintenue pendant quelques heures, avec un excès d'ammoniaque qu'il faut avoir soin de remplacer à mesure qu'elle s'évapore, la matière verte entre en dissolution, et la liqueur filtrée donne, par l'évaporation, de magnifiques cristaux ordinairement un peu jaunes, et qui atteignent souvent plusieurs centimètres de longueur.

Le sel vert AzH^3, PtCl, découvert et analysé par M. Magnus, se dissout complétement dans l'ammoniaque caustique après une ébullition convenablement prolongée, et peut donner naissance aux mêmes cristaux.

Ces cristaux ne s'altèrent pas à la température ordinaire; chauffés à 110 degrés, ils perdent une certaine quantité d'eau en devenant opaques. A 250 degrés seulement l'ammoniaque commence à se dégager, le sel se transforme, sans dépôt de platine, en une matière d'un beau jaune, ne se décomposant que vers 300 degrés en chlore

hydrate d'ammoniaque, en acide chlorhydrique, en platine métallique et en azote pur.

L'analyse de ces cristaux conduit à la formule :

$$Az^2H^6PtCl + HO.$$

A 110 degrés les cristaux $Az^2H^6PtCl + HO$, perdent facilement leur équivalent d'eau (5,07 pour 100), mais ils reprennent cette eau à l'atmosphère avec une telle rapidité, qu'en pesant au contact de l'air cette substance pulvérisée et desséchée à 110 degrés, on croirait avoir affaire à une matière déliquescente.

Bien que ce sel contienne 2 équivalents d'ammoniaque, il ne se comporte pas cependant comme les sels ammoniacaux ordinaires, car les alcalis n'en dégagent aucune trace d'ammoniaque à froid, et ce dégagement n'est que très-faible, même par une élévation de température.

Avec un sel d'argent le chlorure $Az^2H^6PtCl + HO$, donne un précipité de chlorure d'argent; la liqueur, filtrée et évaporée, laisse cristalliser un nouveau sel qui ne contient plus de chlore.

$$Az^2H^6PtCl + AgO\overline{A}\ (1) = ClAg + Az^2H^6PtO,\ \overline{A}.$$

C'est ainsi que l'on obtient :

Le sulfate Az^2H^6PtO, SO^3.
Le nitrate Az^2H^6PtO, AzO^5.

Ces sels sont neutres, sans action sur les couleurs végétales, et cristallisent avec la plus grande facilité.

On isole aisément la base de ces sels en traitant convenablement le sulfate $Az^2H^6PtO,\ SO^3$ par de l'eau de baryte. Dès l'addition des premières gouttes de baryte, on obtient un précipité de sulfate de baryte, et la liqueur devient fortement alcaline sans dégagement sensible d'ammoniaque, même par une ébullition prolongée; la lessive, évaporée à l'abri du contact de l'air, et portée dans le vide sec, se prend en une masse d'aiguilles cristallines d'un blanc opaque après complète dessiccation.

Dans cet état, la base isolée contient 1 équivalent d'eau qui ne peut lui être enlevé qu'en la combinant avec les acides.

(1) $\overline{A}$ *représente un équivalent d'acide quelconque.*

Az^2H^6PtO,HO, base isolée et desséchée dans le vide. Cette base est énergiquement alcaline et caustique ; elle peut, jusqu'à un certain point, être comparée avec la soude et la potasse ; comme ces deux alcalis, elle est déliquescente, se combine rapidement avec l'acide carbonique pour former au moins un bicarbonate $Az^2H^6PtO, 2CO^2HO$, un sesquicarbonate $Az^2H^6PtO, 2CO^2HO + Az^2H^6PtO, CO^2$ et un carbonate neutre Az^2H^6PtO, CO^2HO ; elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, et peut s'employer comme la potasse dans le procédé de M. Frommer, pour découvrir une trace de sucre de raisin avec l'oxyde de cuivre.

L'action de la chaleur sur la base isolée est très-remarquable ; à 110 degrés elle fond, se boursoufle considérablement en perdant les éléments d'un équivalent d'oxyde d'ammonium AzH^3HO, et devient AzH^3PtO, masse grisâtre entièrement insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, donnant, avec les acides, des composés insolubles et détonants.

Chauffé en un seul point vers 200 degrés, ce corps devient incandescent et continue à brûler hors du foyer, en faisant entendre un bruit pareil à celui du nitre sur des charbons. Ce phénomène n'a lieu qu'au contact de l'air ; l'ammoniaque rencontre alors de l'oxygène et se brûle à la faveur d'un *corps catalytique*, le platine métallique, poreux comme de la mousse de savon.

En vase clos ou dans le vide, la base, chauffée à 200 degrés, ne devient pas incandescente ; elle se décompose tranquillement, en donnant de l'eau, de l'ammoniaque et du platine métallique ; le gaz dégagé est de l'azote pur.

Pendant une des phases de cette décomposition, il se forme, sans aucun doute, un *azoture de platine* qui donne ensuite l'azote. L'équation suivante rend très-bien compte de la réaction :

$$3(AzH^3PtO) = Pt^3Az + H^3O^3 + Az^2H^6.$$

La quantité d'azote recueilli a toujours été parfaitement en harmonie avec ce mode de décomposition, qui démontre l'existence de l'azoture de platine $AzPt^3$ correspondant à l'ammoniaque AzH^3 ; mais il est très-instable, et M. Reiset a vainement essayé de l'isoler.

On prépare facilement le bromure et l'iodure de la base par double décomposition, avec le sulfate Az^2H^6PtO, SO^3 et le bromure ou l'iodure de barium.

L'iodure Az^2H^6PtI cristallise en cubes ; sa dissolution bouillante

dégage 1 équivalent d'ammoniaque AzH^3, et il se dépose en même temps une poudre jaune AzH^3PtI, correspondant au sel de Magnus.

Le bromure Az^2H^6PtBr cristallise en cubes et n'éprouve pas, par l'ébullition, la même transformation que l'iodure.

En essayant de combiner directement l'acide cyanhydrique avec la base, M. Reiset a toujours obtenu du cyanhydrate d'ammoniaque et un précipité blanc cristallin AzH^3PtCy. Ce sel prend place à côté du sel de Magnus, dans la série qui ne renferme qu'un seul équivalent d'ammoniaque combiné à l'oxyde de platine.

Le sulfate et le nitrate de cette deuxième série s'obtiennent en faisant bouillir, avec un sel d'argent, l'iodure AzH^3PtI. La réaction est alors très-nette :

$$AzH^3PtI + AgO\bar{A} = AgI + AzH^3PtO\bar{A}.$$

Ces sels cristallisent moins facilement que ceux de la première série ; ils rougissent fortement la teinture de tournesol.

Le nitrate AzH^3PtO, AzO^5 ne contient pas d'eau.

Le sulfate en retient 1 équivalent qu'on ne peut lui enlever :

$$AzH^3PtO; SO^3HO.$$

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure, versées dans un sel de cette série, y produisent, au bout de quelques instants, un précipité cristallin d'un beau jaune, isomère du sel de Magnus, AzH^3PtCl, et qui donne, comme lui, en se dissolvant dans l'ammoniaque, les cristaux Az^2H^6PtCl.

Le sel vert de Magnus, insoluble dans l'eau, peut être transformé en son isomère jaune, soluble dans l'eau bouillante. En effet, ce sel vert se dissout à la longue dans une solution concentrée et bouillante du nitrate ou du sulfate d'ammoniaque ; par le refroidissement se précipitent de belles paillettes jaunes, exactement de même composition que le sel vert de Magnus AzH^3PtCl.

M. Reiset a étudié deux combinaisons intéressantes que peuvent donner le bichlorure de platine et le chlorure Az^2H^6PtCl.

En versant du bichlorure de platine dans une solution de chlorure Az^2H^6PtCl en excès, on obtient un précipité abondant, d'un vert olive. Dans ce cas, 1 seul équivalent de bichlorure de platine est uni à 2 équivalents du chlorure Az^2H^6PtCl, et ce précipité vert a pour formule :

$$PtCl^2, 2(Az^2H^6PtCl).$$

Au contact d'un excès de bichlorure de platine, le précipité vert se transforme immédiatement en une poussière rouge tripoli, peu soluble et cristalline; dans ce sel, 1 équivalent de bichlorure de platine est combiné à 1 seul équivalent du chlorure Az^2H^6PtCl. La formule du sel rouge tripoli est :

$$PtCl^2, Az^2H^6PtCl.$$

Tableau des combinaisons des deux bases platiniques. — Première série.

Az^2H^6PtO, HO, base isolée;
Az^2H^6PtO, SO^3, sulfate;
Az^2H^6PtO, AzO^5, nitrate;
$Az^2H^6PtO, 2CO^2, HO$, bicarbonate;
$Az^2H^6PtO, 2CO^2, HO + Az^2H^6PtO, CO^2$, sesquicarbonate;
Az^2H^6PtO, CO^2HO, carbonate neutre;
$Az^2H^6PtCl + HO$, chlorure;
Az^2H^6Pt, Br bromure;
Az^2H^6Pt, I, iodure;
$Az^2H^6Pt, Cl + PtCl^2$, sel double rouge;
$2(Az^2H^6Pt, Cl) + PtCl^2$, sel double vert.

Seconde série.

AzH^3PtO, obtenu en chauffant Az^2H^6PtO, HO;
AzH^3PtO, AzO^5, nitrate;
AzH^3PtO, SO^3, HO, sulfate;
AzH^3Pt, I, iodure;
AzH^3PtCy, cyanure;
AzH^3PtCl, chlorure, sel vert de Magnus et son isomère jaune.

Sauf le cyanure et le AzH^3PtO, obtenu en chauffant à 110 degrés la base Az^2H^6PtO, HO, tous les sels de la deuxième série se dissolvent dans l'ammoniaque et reproduisent ceux de la première série.

De même, en chauffant convenablement certains sels de la série à 2 équivalents d'ammoniaque, on obtient le sel correspondant dans la série à 1 seul équivalent. C'est ainsi qu'à 250 degrés le chlorure Az^2H^6PtCl perd un équivalent d'ammoniaque AzH^3, et se transforme en une poudre jaune isomère du sel de Magnus AzH^3PtCl.

Les deux séries qui viennent d'être décrites établissent, d'une ma-

nière certaine, l'existence de deux bases nouvelles qui renferment du platine.

Chacune de ces bases a été soumise à des épreuves qui ne laissent aucun doute sur leur alcalinité et sur l'association permanente de tous les éléments qui les constituent. Dans l'une d'elles, Az^2H^6PtO, cette alcalinité surpasse en énergie l'oxyde de platine, l'oxyde d'ammonium lui-même; c'est presque de la potasse. Quelle idée peut-on se faire de bases ainsi constituées?

Sans prétendre fixer d'une manière définitive la constitution de ces différents composés, M. Reiset pense que l'on peut s'en rendre compte d'une manière très-simple, en admettant que l'ammoniaque se combine intimement avec l'oxyde de platine pour former deux bases particulières. Cette combinaison, dans le cas du platine, offre une fixité remarquable; avec les autres oxydes métalliques, au contraire, l'ammoniaque donne en général des produits instables, et ne reste combinée que sous l'influence d'acides énergiques. On arrive sans peine à comprendre, avec ce fait d'association, que 1 ou 2 équivalents d'ammoniaque, et quelquefois plus, pouvent s'ajouter à un oxyde, pour constituer des bases. C'est absolument ainsi que l'eau, en s'unissant aux oxydes, peut former des bases différentes de l'oxyde produit par l'union simple du métal avec l'oxygène.

Dans son travail important sur l'acide iodique libre et combiné (*Annuaire de chimie*, p. 18 et 70), M. Millon a développé ce point de vue pour les oxydes de calcium, de magnésium et de cuivre. M. Reiset admet que cette idée doit s'appliquer complétement aux combinaisons ammoniacales.

Ainsi, en se groupant avec l'eau, avec l'ammoniaque, avec l'ammoniaque et l'eau, et quelquefois avec lui-même, un oxyde peut former les bases suivantes, capables de saturer un seul équivalent d'acide $\overline{A}$.

$\underline{AzH^3MO}$, $\underline{AzH^3HO}$, $\underline{AzH^3PtO}$. . . . .

$\underline{Az^2H^6MO}$, $\underline{Az^2H^6PtO}$, $\underline{Az^2H^6CuO}$. . . . .

$\underline{3(AzH^3)NiO4HO} + \underline{CrO^3}$, chromate de nickel ammoniacal, analysé par MM. Malaguti et Sarzeau;

$\underline{CaOHO} + IO^5$, iodate de chaux;

$\underline{MgO4HO} + IO^5$, iodate de magnésie;

$\underline{3MgO} + 3IO^5$, triiodate de magnésie correspondant au triiodate de potasse;

$\underline{CuOHO} + IO^5$, iodate de cuivre, première forme;

$\underline{3CuO} + IO^5$, iodate de cuivre, deuxième forme;

$\underline{6CuO} + IO^5$, iodate de cuivre, troisième forme.

Une étude plus complète des combinaisons ammoniacales et des différents états d'hydratation des oxydes métalliques, conduira certainement à réduire le nombre considérable de bases que cette manière de voir présente au premier aspect.

99. — De l'action de l'ammoniaque sur le protochlorure de platine; par M. Peyrone (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 193).

En examinant l'action de l'ammoniaque sur différents produits qui se rattachent au protochlorure de platine, M. Peyrone est arrivé à préparer un corps jaune isomère du sel vert de Magnus. C'est un composé dont la production, la constitution et les propriétés se trouvent indiquées dans le travail de M. Reiset. Cette circonstance paraît ignorée de M. Peyrone qui insiste longuement sur l'isomérie du sel vert. L'action de l'ammoniaque sur cet isomère conduit à une combinaison de même composition que celle qui a servi de point de départ aux recherches de M. Reiset : M. Peyrone poursuit l'examen plus loin et prépare toute la série saline qui contient la base ammonio-platinique, représentée par $A2^2H^6PtO$.

Toute cette série est-elle réellement distincte de celle de M. Reiset? Se compose-t-elle d'isomères qui continuent l'isomérie que présente le corps jaune avec le sel vert de Magnus? La relation est si étroite, il faut le dire, qu'elle touche à l'identité, et le travail de M. Peyrone semble, en définitive, n'avoir eu d'autre résultat que de reproduire exactement celui de M. Reiset.

M. Peyrone annonce toutefois une nouvelle série de corps qui se produirait dans l'action de l'acide sulfureux sur le chlorure de platine. Mais tout se réduit à l'indication d'un sujet d'étude sur lequel M. Peyrone se propose de revenir bientôt.

100. — Sur le résidu de platine; par le docteur Claus (*Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg.—L'Institut.* Octobre 1844, p. 357).

Comme la note du docteur Claus n'est, suivant son expression,

qu'une introduction à un Mémoire plus complet, nous attendrons pour analyser ses recherches, la publication définitive qu'il annonce.

101. — Mémoire sur l'osmium; par M. Frémy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 470).

Les nouvelles combinaisons d'osmium, décrites dans le Mémoire de M. Frémy, l'ayant mis à même de préparer par des procédés différents de l'osmium pur, ce chimiste a pensé qu'il serait intéressant de déterminer de nouveau l'équivalent de ce métal.

En se fondant sur les expériences si précises de M. Berzélius, qui prouvent d'abord que l'osmium se transforme complétement en acide osmique lorsqu'on le chauffe dans un courant d'oxygène sec, et que cet acide est entièrement absorbable par de la potasse caustique; il est évident qu'en brûlant un poids connu d'osmium dans l'oxygène, et en déterminant la quantité d'acide osmique formée, l'on a tous les éléments nécessaires pour fixer l'équivalent de l'osmium.

Il résulte de plusieurs analyses que, dans l'acide osmique, 4 équivalents d'oxygène sont combinés avec une quantité d'osmium représentée par le nombre 1247,8, qui ne diffère pas sensiblement de celui trouvé par M. Berzélius, 1244,49.

Quoique ses expériences s'accordent avec celles de M. Berzélius, M. Frémy ne considère pas l'équivalent de l'osmium comme définitivement fixé. Il reviendra sur cette question dans un Mémoire particulier.

Il existait dans la série d'oxydation de l'osmium, une lacune évidente; M. Berzélius avait admis l'existence d'un chlorure représenté par la formule $OsCl^3$, mais l'oxyde, correspondant à ce chlorure, n'avait pas encore été produit.

Les expériences de M. Frémy prouvent que le composé OsO^3 est un acide qui peut se combiner avec les bases et former des sels cristallisés.

Préparation des osmites.

Les osmites se préparent d'une manière générale en désoxydant les osmiates.

C'est ainsi que lorsqu'on verse dans une dissolution d'osmiate de potasse quelques gouttes d'alcool, la liqueur s'échauffe, dégage de l'aldéhyde, se colore en rose, et laisse bientôt déposer un précipité

cristallin d'osmite de potasse. Comme ce sel est insoluble dans l'eau alcoolisée, la liqueur se décolore complétement et ne retient plus d'osmium en dissolution.

Si un osmiate est mis en contact avec un corps qui peut absorber lentement l'oxygène, les cristaux d'osmite qui se déposent sont alors volumineux; ainsi lorsqu'on mélange de l'osmiate de potasse avec un azotite, on peut obtenir de beaux cristaux d'osmite de potasse sous forme d'octaèdres.

Dans cette expérience, l'azotite absorbe une partie de l'oxygène de l'acide osmique et se transforme en azotate.

On peut encore préparer les osmites solubles en traitant un osmiate alcalin par du deutoxyde d'osmium, qui se dissout immédiatement. La préparation de ces nouveaux sels ne présente donc aucune difficulté.

Acide osmieux.

Il résulte de l'analyse des osmites cristallisés, que l'acide osmieux doit être représenté par la formule OsO^3, mais il a été impossible jusqu'à présent d'obtenir cet acide à l'état isolé.

Les osmites traités par un acide faible, même par l'acide carbonique, sont immédiatement décomposés, produisent de l'acide osmique et du deutoxyde d'osmium hydraté.

Ainsi l'acide osmieux, semblable à d'autres acides, n'existe qu'en combinaison avec les bases.

Osmite de potasse.

L'osmite de potasse doit être considéré comme un des composés les plus intéressants de l'osmium.

Sa production si facile, peut servir à déterminer la quantité d'acide osmique contenue dans une liqueur. On sature cette liqueur par de la potasse, et on la précipite au moyen de quelques gouttes d'alcool; l'osmite est lavé à l'eau alcoolisée et desséché dans le vide. Son poids fait connaître la proportion d'acide osmique que la liqueur contenait.

L'osmite de potasse est rose, il est soluble dans l'eau et complétement insoluble dans l'alcool et l'éther : il cristallise en octaèdres.

Cette cristallisation ne peut pas être obtenue par les procédés or-

dinaires. L'osmite de potasse se décompose, en effet, rapidement dans l'eau pure.

Pour préparer ce sel cristallisé, on doit mettre de l'osmiate de potasse très-alcalin en contact avec de l'azotite de potasse. Dans ce cas, l'osmite de potasse se forme lentement et cristallise en gros octaèdres; l'excès de potasse lui donne de la fixité et facilite sa cristallisation.

L'osmite de potasse est soluble dans l'eau froide, mais se décompose, dans ce cas, très-facilement en osmiate de potasse et en deutoxyde d'osmium; la décomposition est presque instantanée lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition.

Une dissolution d'osmite de potasse exposée à l'air absorbe l'oxygène et se transforme complétement en osmiate. Les matières organiques réduisent avec rapidité l'osmite de potasse. L'action que la chaleur exerce sur l'osmite de potasse a été examinée dans des circonstances différentes.

Lorsqu'on chauffe de l'osmite de potasse dans un courant d'azote pur, ce sel perd son eau de cristallisation et devient anhydre. Il n'a pas éprouvé de décomposition, car il peut se dissoudre dans l'eau et reproduire le sel primitif.

Si on le calcine à l'air ou dans un courant d'oxygène, il se transforme en osmiate qui, en fondant, préserve une certaine quantité de sel de l'action oxygénante. L'osmite soumis à l'influence de la chaleur dans un courant d'oxygène est complétement décomposé; il se forme, dans ce cas, de l'eau, de l'hydrate de potasse et de l'osmium métallique.

L'analyse de l'osmiate de potasse démontre que le sel anhydre a pour formule : OsO^3, KO, et qu'il peut cristalliser avec deux équivalents d'eau.

L'existence d'une combinaison d'osmium contenant 3 équivalents d'oxygène, devait engager M. Frémy à chercher un sulfure correspondant à l'acide osmieux. Lorsqu'on fait passer dans une dissolution d'osmite de potasse un courant d'hydrogène sulfuré, le sel est complétement décomposé; il se forme un précipité noir de sulfure d'osmium hydraté, et la liqueur retient, en dissolution, du polysulfure de potassium.

La production de ce polysulfure indique déjà que le sulfure qui se précipite ne correspond pas à l'acide osmieux. Ce sulfure a pour composition OsS^2, 5HO.

Le chlorure d'osmium, que M. Berzélius a obtenu en combinaison avec le sel ammoniac, et qui correspond à l'acide osmieux, n'a pas été isolé jusqu'à présent. Ce chlorure ne se forme pas lorsqu'on traite l'osmite de potasse par de l'acide chlorhydrique; il se dégage, dans ce cas, de l'acide osmique, et il reste, dans la liqueur, un bichlorure d'osmium.

Tous les acides décomposent l'osmite de potasse, produisent de l'acide osmique et un dépôt de deutoxyde d'osmium, qui se dissout dans un excès d'acide.

L'acide sulfureux agit d'une manière particulière sur l'osmite de potasse ; il dégage d'abord, comme les autres acides, des vapeurs d'acide osmique, et forme rapidement un précipité d'un beau bleu d'indigo. Ce corps, signalé par M. Berzélius, et qui paraît être le produit final de l'action de l'acide sulfureux sur tous les composés de l'osmium, est une véritable base qui se dissout dans les acides et produit des sels colorés en bleu.

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution d'osmite de potasse, la liqueur perd immédiatement sa couleur rose, et les réactifs démontrent que l'osmite a été décomposé. Si la liqueur est soumise à l'action de la chaleur, elle brunit, l'azote se dégage en abondance, et l'oxyde d'osmium ammoniacal se dépose.

Lorsqu'on fait réagir à froid de l'ammoniaque sur de l'osmite de potasse, il se forme un composé intéressant qui a pour formule OsO^2, AzH^2.

Ce corps, auquel M. Frémy donne le nom *d'osmiamide*, est difficile à préparer à l'état isolé, mais il s'obtient aisément en combinaison avec d'autres corps.

C'est ainsi qu'en traitant de l'osmite de potasse par une dissolution de sel ammoniac, on obtient immédiatement un précipité d'un jaune citron, complétement insoluble dans l'excès de sel ammoniacal.

Ce corps, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool, ne présente aucun des caractères des osmites, mais se transforme en osmite par la potasse concentrée.

Les acides ne le décomposent que sous l'influence de la chaleur.

Lorsqu'on le chauffe dans un courant d'hydrogène, il se produit de l'eau, de l'ammoniaque, du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'osmium pur. Ce composé a pour formule OsO^2, $AzH^2 + AzH^3$, HCl.

En se fondant sur les réactions de l'osmite de potasse, M. Frémy a trouvé un nouveau procédé de préparation de l'osmium.

Il sature d'abord l'acide osmique par la potasse, et transforme le sel en osmite au moyen de l'alcool.

L'osmite de potasse est précipité par le sel ammoniac et le sel jaune calciné dans un courant d'hydrogène, donne de l'osmium parfaitement pur, qui possède l'éclat métallique.

102. — Préparation de l'osmium et de l'iridium; par M. Frémy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 144).

M. Frémy a fait connaître les procédés employés par lui pour obtenir avec facilité l'osmium et l'iridium contenus dans les résidus de la mine de platine.

Ces résidus se présentent sous deux aspects différents ; ils sont ordinairement en poudre noire, mais on les trouve aussi cristallisés en larges paillettes. Les résidus en poudre noire sont en général assez pauvres en osmium et contiennent environ 20 ou 25 pour 100 d'iridium. Lorsqu'on se propose d'extraire l'osmium, il est donc convenable d'opérer sur le résidu cristallisé en paillettes.

100 grammes du résidu de mine de platine sont d'abord mélangés avec 300 grammes de nitre. Le mélange, introduit dans un grand creuset de Paris, est chauffé fortement pendant une heure à une température rouge.

Après cette calcination, la masse est coulée sur une plaque métallique ; cette opération doit être faite à l'air, et il est même indispensable de se recouvrir le visage, car, sans cette précaution, les vapeurs d'acide osmique agiraient vivement sur la peau.

Pendant la calcination avec le nitre, on perd une certaine quantité d'acide osmique ; mais M. Frémy a reconnu que la proportion de cet acide, que l'on pourrait condenser, ne compenserait pas toujours les inconvénients d'une calcination dans une cornue de porcelaine.

La masse décantée qui contient l'osmiate et l'iridiate de potasse, est traitée dans une cornue par l'acide nitrique, qui dégage l'acide osmique, que l'on condense dans une dissolution concentrée de potasse.

Le résidu de cette distillation, traité par l'eau qui enlève le nitre, contient encore l'oxyde d'iridium, et une certaine quantité d'osmium

resté à l'état d'oxyde. L'eau régale dissout ensemble les deux oxydes métalliques; en ajoutant du sel ammoniac à cette dissolution, il se forme un précipité d'un rouge brun, provenant de la combinaison des bichlorures d'osmium et d'iridium avec le sel ammoniacal.

M. Frémy a trouvé un procédé très-simple, qui permet de séparer ces deux sels doubles.

L'acide sulfureux, en déchlorurant le sel double d'iridium, le rend très-soluble dans l'eau, tandis que le sel double d'osmium n'éprouve aucune réduction ; on fait donc passer un courant d'acide sulfureux sur les deux sels doubles mis en suspension dans l'eau; l'iridium entre en dissolution, tandis que l'osmium reste précipité à l'état de sel rouge.

Le sel d'iridium soluble cristallise en gros prismes bruns dans des dissolutions de sel ammoniac. Il est donc facile de le purifier; quand on le calcine dans un courant d'hydrogène, il donne de l'iridium pur, qui conserve, dans ce cas-là, la forme cristalline du sel double.

Le sel rouge d'osmium, qui résiste à l'action de l'acide sulfureux, est un chlorure ammoniaco-osmique, qui donne de l'osmium pur lorsqu'on le calcine dans un courant d'hydrogène.

Tout l'osmium contenu dans le résidu de la mine de platine s'obtient donc, d'une part, à l'état d'osmiate de potasse, et de l'autre à l'état d'osmium métallique.

103. — Recherches sur les combinaisons oxygénées de l'or, le pourpre de Cassius et l'or fulminant; par M. L. Figuier (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XI, p. 336).

Le protoxyde d'or est une poudre d'un violet si foncé à l'état d'hydrate, qu'elle semble noire : desséché, il offre la couleur du pourpre de Cassius. Il est beaucoup plus stable que M. Berzélius ne l'avait pensé; ainsi il ne se décompose qu'à + 250 degrés, en or et en oxygène, tandis que le tritoxyde se détruit à + 245°. La lumière directe est aussi sans action sur le protoxyde, tandis que le tritoxyde se réduit sous l'influence de cet agent.

Le protoxyde d'or est insoluble dans l'eau; l'alcool, l'acide tartrique, l'acide acétique ne le décomposent point; ces mêmes substances réduisent le tritoxyde. Les acides hydrochlorique, hydrobromique et hydriodique forment d'abord, avec le protoxyde, des composés qui lui correspondent; mais ils ne tardent pas à se dédoubler, soit à

froid, soit à l'aide de l'ébullition, en or métallique et en chlorure, bromure et iodure correspondant au tritoxyde. Les acides et les alcalis ont paru sans action directe sur le protoxyde : l'ammoniaque forme avec lui un composé violet, fulminant, qui détone moins vivement que l'or fulminant jaune.

Lorsque le protoxyde d'or est lavé à l'eau distillée, au moment même où il vient de se former, l'eau entraîne une petite quantité de cet oxyde à travers les filtres ; cette dissolution apparente est colorée en bleu violet et même en noir : elle reste limpide pendant deux ou trois jours ; mais au bout de ce temps l'oxyde se dépose ; l'addition d'un sel soluble, dans la liqueur ainsi colorée, détermine la séparation de l'oxyde pour peu que l'on chauffe ; c'est, on le voit, un fait analogue à celui que présente le bleu de Prusse, l'iodure d'amidon, etc.

Le protoxyde d'or se forme dans un grand nombre de circonstances :

1° En ajoutant du protonitrate de mercure à une dissolution de chlorure d'or privé d'acide par l'évaporation à siccité.

2° On évapore du chlorure d'or, sans dépasser la température de $+ 150$ degrés, et l'on agite continuellement le chlorure ainsi chauffé, jusqu'à ce que la masse ait pris une teinte jaune serin très-vive : on verse de la potasse caustique sur le chlorure ainsi obtenu, il se sépare un précipité noir violet de protoxyde, et la liqueur se colore fortement en jaune. On filtre, et l'on ajoute à la liqueur de l'acide nitrique qui sature l'alcali : il se fait alors un nouveau dépôt d'hydrate de protoxyde gélatineux d'un violet foncé. On doit s'arrêter dans l'addition d'acide nitrique au moment où la liqueur perd son alcalinité.

3° On fait bouillir, avec de l'acide acétique, du tritoxyde d'or obtenu par la décomposition de l'aurate de potasse par l'acide nitrique : le liquide filtré est fortement coloré en jaune, et en l'évaporant presque à siccité, on détermine la séparation d'une assez grande quantité de protoxyde d'or.

4° On délaye l'aurate de magnésie ou de baryte, contenant le tritoxyde d'or dans une lessive de potasse ou de soude ; on évapore, et quel que soit le mode d'évaporation, il se fait un dépôt de protoxyde d'or.

5° Le chlorure d'or neutre, traité par la potasse ou la soude caustique, conduit également, à la suite de l'ébullition, à un dépôt abondant de protoxyde ; il en est de même des carbonates alcalins.

6° Les infusions végétales et les acides organiques, additionnés de potasse caustique en excès, donnent, avec le chlorure d'or, un dépôt de protoxyde d'or.

L'analyse du protoxyde d'or a été faite en mesurant le volume d'oxygène fourni par la calcination, et en pesant le résidu d'or, on trouve qu'il se représente par :

$$Au^2O - Au = 1243.$$

Pourpre de Cassius.

M. Figuier a d'abord retrouvé dans les différents pourpres de Cassius, le désaccord signalé par les chimistes qui se sont occupés de cette combinaison. Mais il est arrivé à obtenir un produit de composition constante par trois méthodes différentes : 1° en faisant bouillir, pendant quelques minutes, dans une solution de potasse caustique, du pourpre de Cassius préparé avec la dissolution d'étain ; 2° en traitant à chaud du protoxyde d'or par du stannate de potasse alcalin ; 3° en précipitant du chlorure d'or par une lame d'étain.

Le dernier procédé indiqué par Pelletier a donné à M. Figuier un produit de composition constante ; il croit devoir lui donner la préférence sur les autres méthodes de préparation, et il entre à ce sujet dans quelques détails.

On dissout 20 grammes d'or dans 100 grammes d'eau régale faite avec 4 parties d'acide hydrochlorique pour une partie d'acide nitrique : on évapore jusqu'à siccité pour se débarrasser des acides. Le chlorure est redissous dans l'eau et filtré, puis étendu jusqu'à ce que le volume de la liqueur représente 750 centimètres cubes. On place alors quelques fragments de grenailles d'étain dans la liqueur, qui se trouble bientôt et devient brunâtre ; au bout de quelques minutes, elle est d'un beau pourpre. Le précipité se dépose enfin et est recueilli sur un filtre. Si la liqueur filtrait colorée, on la ferait bouillir quelques instants après y avoir ajouté un peu de sel marin.

Tout l'or n'est point précipité ; aussi les liqueurs doivent-elles se conserver pour des opérations ultérieures. On doit décanter à plusieurs reprises et avec soin pour ne point entraîner l'étain.

Le pourpre de Cassius, obtenu par les méthodes qui précèdent, se représente par : $3(StO^2)$, Au^2O, $4HO$.

La méthode analytique employée par M. Figuier est celle que Proust, le premier, mit en usage.

Tritoxyde d'or.

M. Figuier a comparé les différents procédés appliqués à la préparation du tritoxyde d'or; il croit devoir leur préférer un nouveau procédé dont il est l'auteur.

On évapore presque à siccité la dissolution ordinaire de l'or, en reprenant par quelques gouttes d'eau régale le léger dépôt de protochlorure d'or qui se forme toujours par l'action de la chaleur. On dissout ce chlorure dans l'eau, et la solution brune qui en résulte est saturée très-exactement par du carbonate de soude. La liqueur est portée à l'ébullition en maintenant toujours son exacte neutralité; l'ébullition est soutenue tant que le précipité se forme.

On obtient ainsi les sept huitièmes de l'or dissous à l'état de tritoxyde; le dernier huitième se sépare en sursaturant la liqueur avec du carbonate de soude, et ajoutant ensuite de l'acide sulfurique dont il ne faut point mettre un excès.

La couleur du tritoxyde est très-variable, suivant son état d'hydratation. La quantité d'eau contenue est de 10 équivalents lorsque l'oxyde est séparé de l'aurate de magnésie; elle est de 8 équivalents lorsqu'il a été obtenu par le carbonate de soude. Cette eau ne peut être séparée sans que l'oxyde se réduise en partie. Le tritoxyde d'or peut être jaune serin, brun ocracé, vert olive ou vert noir; l'eau seule contribue, suivant M. Figuier, à la différence de son aspect.

Oxyde d'or intermédiaire.

M. Figuier a répété avec soin les expériences qui avaient conduit à admettre l'existence d'un oxyde d'or intermédiaire, qui aurait pour formule Au^2O^2; ses recherches l'ont conduit à un résultat négatif; il se croit en droit d'affirmer que ce composé ne se produit pas dans les circonstances qui ont été indiquées.

Acide peraurique.

Lorsqu'on traite le tritoxyde d'or par la potasse, il se dissout et laisse déposer en même temps du protoxyde d'or; mais il ne se fait aucun dégagement d'oxygène. M. Figuier, qui s'est assuré que la

réduction du tritoxyde ne pouvait être attribuée à des substances organiques, pense qu'il se forme un degré d'oxydation supérieur au tritoxyde. La liqueur jaune, qui reste après le dépôt de protoxyde, se décompose facilement en abandonnant de l'or et en dégageant des bulles gazeuses très-petites. Cette liqueur donne, en outre, un précipité verdâtre avec le chlorure de barium, et se trouve instantanément réduite par le sulfate de zinc, phénomène que ne présente pas le tritoxyde d'or dans sa dissolution par l'acide hydrochlorique.

M. Figuier est porté à croire que la production de ce composé suroxydé joue un rôle essentiel dans la dorure par immersion, où l'on fait usage, comme on le sait, de chlorure d'or et d'un grand excès de bicarbonate de potasse.

Or fulminant.

M. Figuier fait remarquer, en terminant son travail, que l'or fulminant préparé à l'aide du tritoxyde peut se représenter par une combinaison d'ammoniaque et de tritoxyde qui aurait pour formule :

$$Au^2O^3 + 2AzH^3.$$

La combinaison obtenue à l'aide du chlorure d'or renfermerait les mêmes éléments, plus un équivalent d'eau.

$$Au^2O^3 + 2AzH^3 + HO.$$

104. — Sur le verre aurifère; par M. Splittgerber (*Annalen der physik und chemie von Poggendorff*, t. LXI, p. 144).

On fabrique depuis longtemps des verres rouges rubis en faisant fondre la masse vitreuse avec un composé aurique. M. Splittgerber obtient le plus beau verre rubis avec le mélange suivant :

3 livres	9 loth.	=	1,k	640g	de sable blanc;
1 »	28 »	=	0,	936	de salpêtre;
0 »	26 »	=	0,	405	de soude purifiée;
0 »	8 »	=	0,	124	de carbonate de chaux;
0 »	4 ½ »	=	0,	070	d'acide arsénieux;
0 »	9 »	=	0,	140	de minium;
0 »	8 »	=	0,	124	de verre d'antimoine.

A ce mélange est ajouté 3,41 gram. d'or dissous dans l'eau régale ; le tout est exposé pendant trente heures à la température blanche. Le verre, chauffé à une température aussi élevée, sort du creuset parfaitement incolore et transparent. Chauffé de nouveau, mais à une température beaucoup plus basse (au rouge sombre), ce verre prend dans toute sa masse une belle couleur rouge rubis qui se développe de plus en plus par une application prolongée de la chaleur.

M. Splittgerber pense qu'il se forme dans la première application de la chaleur un silicate d'or incolore, et dans la seconde l'oxyde rubis d'or, indiqué par M. Berzélius. Mais cette opinion n'est fondée sur aucune donnée analytique.

105. — Nouveau moyen eudiométrique; par M. Dupasquier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 247).

M. Dupasquier propose l'emploi du protosulfate de fer, décomposé par la potasse caustique. Le protoxyde de fer qui se produit, est transformé en peroxyde par l'absorption complète de l'oxygène atmosphérique.

M. Dupasquier se sert, pour cette opération, d'un tube gradué, fermé à sa partie inférieure par un obturateur qui s'y adapte comme un bouchon à l'émeri. Le protoxyde de fer ne décompose pas l'eau et ne s'oxyde qu'aux dépens de l'oxygène libre.

On doit employer 5 grammes de sulfate de fer cristallisé pour 2 grammes de potasse.

106.— Recherches sur la dessiccation des gaz; par M. P. A. Favre (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 223).

M. Favre s'est proposé de rechercher jusqu'à quel point on pouvait compter sur la dessiccation des gaz ; il a pris pour sujet d'expérience les gaz qui ont le moins de solubilité dans l'eau : l'oxygène, l'hydrogène et l'acide carbonique.

A l'aide d'un appareil dessiccateur convenable, on reconnaît sans peine que l'acide phosphorique anhydre n'enlève rien de plus que l'acide sulfurique concentré, et peu importe que la température de ce dernier soit à + 18 degrés ou bien à — 18 degrés. L'air, l'acide carbonique et l'hydrogène ont été soumis à cette épreuve ; la dessiccation s'est faite de la même manière pour tous ces gaz.

La potasse rougie a desséché aussi bien que les deux acides précédents.

Dans une autre expérience, M. Favre a eu l'heureuse idée de faire passer un mélange gazeux parfaitement desséché, et de faire disparaître l'un des gaz qui reporterait nécessairement sur le gaz collatéral non absorbé l'eau qui aurait pu échapper à la dessiccation. Un courant d'air atmosphérique a été dirigé, après une dessiccation fixe, sur du cuivre réduit par l'oxyde de carbone; l'oxygène de l'air s'annihilait, tandis que l'azote, s'échappant à travers un appareil dessiccateur, devait y déposer l'eau abandonnée par l'oxygène qui disparaissait. Après un courant d'air prolongé quelque temps, les tubes dessiccateurs avaient augmenté de 0,0015 gram. 31 litres d'oxygène annihilés de la même façon ont fourni une quantité d'eau pesant 0,0025 gram. 23 litres en ont fourni 0,0015 gram, ce qui fait par litre une quantité d'eau moyenne de 0,00007 gram.

Lorsqu'on fait barboter le gaz à dessécher dans un flacon laveur plein d'acide sulfurique, on trouve qu'en le dirigeant ensuite sur des tubes remplis de ponce sulfurique, la dessiccation se fait très-rapidement. Ainsi, au sortir du tube laveur, il a suffi d'un tube de 2,5 décim. de longueur et d'une capacité de 25 centimètres cubes, pour que le tube suivant augmentât seulement de 0,002 gram. L'appareil avait reçu 35 litres de gaz, dans l'espace de six heures.

107. — Des applications du vide aux travaux industriels; par M. Fréd. Kuhlmann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1046).

On n'avait pu jusqu'ici concentrer l'acide sulfurique dans des chaudières de plomb que jusqu'à 62 ou 63 degrés Beaumé, on s'arrête même le plus souvent à 60 ou 61 degrés bien qu'avec des ménagements, les chaudières de plomb ne soient pas encore attaquées en poussant la distillation même au delà de 62 degrés.

En chauffant l'acide sulfurique sous une faible pression, M. Kuhlmann a pu compléter sa concentration dans des vases de plomb. L'ébullition de l'acide à 66 degrés peut avoir lieu de 190 à 180 degrés, lorsque la pression atmosphérique est réduite à 3 ou 4 centimètres de mercure; à 10 centimètres de pression, la température s'élève à 215 degrés; le plomb n'est pas sensiblement attaqué.

M. Kuhlmann rappelle que, dans un travail antérieur sur l'éthérification il avait distillé dans le vide un mélange d'acide sulfurique

et d'alcool sans obtenir trace d'éther. L'ébullition s'était faite à 86 degrés en donnant de l'alcool; à 104 degrés il s'était produit de l'huile douce et de l'eau.

M. Kuhlmann appelle l'attention sur le parti que l'on pourrait tirer de l'application du vide dans les réactions du laboratoire, aussi bien que dans les travaux industriels. Néanmoins il rapporte quelques résultats négatifs obtenus en étudiant ainsi la décomposition du nitrate d'ammoniaque, de l'acétate de cuivre et la distillation de différents mélanges d'eau et d'alcool.

108. — Changement produit dans les propriétés d'un corps élémentaire par son exposition aux rayons solaires; par M. Draper (de New-York) (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 388).

M. Draper a annoncé que le chlore exposé à la lumière diffuse ou aux rayons solaires, acquiert d'une manière permanente la propriété de s'unir immédiatement à l'hydrogène; ce que ne ferait pas le chlore préparé et gardé dans l'obscurité. Cette force chimique de la lumière est attribuée par M. Draper à l'absorption du rayon indigo du spectre, dont l'action comparée à celle du rayon rouge, serait dans le rapport de 66,6 à 1.

Tithonomètre.—Dans une série de recherches sur l'union du chlore avec l'hydrogène (*Philosophical Magazine*, t. XXIII, p. 401) M. Draper a trouvé que l'on s'était bien mépris sur la sensibilité de ce mélange gazeux; ainsi l'on prétend, dans les traités de chimie, que la lumière artificielle est sans action sur lui : tandis que, suivant M. Draper, les rayons les plus faibles d'une bougie l'affectent sensiblement.

Cette propriété du mélange gazeux a été mise à profit par M. Draper pour construire le *thitonomètre*, instrument destiné à mesurer la force chimique de certains rayons du spectre; la sensibilité de cet instrument est telle, que M. Draper affirme pouvoir apprécier la lumière produite à distance par une étincelle électrique.

109. — Sur les phénomènes que présentent les corps projetés sur des surfaces chaudes; par M. Boutigny (d'Évreux) (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 350).

M. Boutigny a d'abord fixé les limites de température où l'eau se caléfiait. Il a trouvé que l'eau se caléfiait encore dans un vase de platine à + 200. Il a pu abaisser la température à + 171, et caléfier immédiatement l'eau qu'il projetait goutte à goutte. Mais, à cette der-

nière température, l'eau mouillait déjà la capsule. Si l'on commence la caléfaction à + 200 degrés, et qu'on baisse ensuite la température à + 150 degrés, l'eau se maintient à l'état sphéroïdal jusqu'à + 142 degrés.

L'alcool passe encore à l'état sphéroïdal à + 134 degrés, et l'éther à + 61 degrés ; on voit que cet abaissement de température est assez exactement proportionnel au point d'ébullition de ces trois liquides.

L'acide sulfureux passe à l'état sphéroïdal à une température très-inférieure à + 100 degrés, mais qui n'a pu être déterminée avec exactitude par M. Boutigny. En portant une capsule contenant quelques grammes d'acide sulfureux liquide au-dessus d'un poêlon d'eau bouillante, il a retiré un glaçon de cette capsule. L'acide sulfureux s'était hydraté et avait congelé la vapeur d'eau.

M. Boutigny croit, à la suite de ces premières expériences, devoir adopter la conclusion également émise par M. Baudrimont, à savoir que la température nécessaire pour faire passer les corps à l'état sphéroïdal, doit être d'autant plus élevée que leur point d'ébullition l'est davantage.

M. Boutigny a déterminé ensuite la rapidité de l'évaporation sous l'influence de la caléfaction. Il a reconnu que l'eau caléfiée à + 200 degrés s'évaporait cinquante fois plus lentement que l'eau chauffée à + 100 degrés. L'eau caléfiée au rouge vif s'évapore plus promptement que celle qui est caléfiée à + 200 degrés, à peu près dans la proportion de 7 à 1.

M. Boutigny fixe à + 96°,5 la température à laquelle s'élève l'eau qui passe à l'état sphéroïdal. Cette température se trouve ainsi inférieure au point d'ébullition. Il en est de même de l'alcool absolu, de l'éther, de l'éther chlorhydrique et de l'acide sulfureux anhydre ; en sorte que les corps qui sont à l'état sphéroïdal resteraient constamment à une température inférieure à celle de leur ébullition, quelle que soit la température du vase qui les contient.

M. Boutigny a remarqué dans la caléfaction de l'éther un phénomène qui n'est pas constant et qui consiste dans la production d'une lumière très-éclatante.

En projetant dans une capsule de platine chauffée au rouge blanc, de l'acide sulfureux liquide qui se trouvait en ébullition, M. Boutigny a vu l'ébullition de cet acide cesser aussitôt. L'évaporation se fait alors avec lenteur ; et, si l'atmosphère est humide, l'eau se condense dans l'acide sulfureux et se congèle. En projetant quelques gouttes d'eau sur l'acide sulfureux ainsi caléfié, elles se convertissent instantanément en glace. On peut même congeler l'eau en l'introduisant,

à la dose d'un gramme, dans une ampoule de verre à minces parois.

Les vases dans lesquels l'eau se caléfie, en se tenant à une température constante de + 96°,5, peuvent prendre, à leur intérieur, une température bien supérieure, de 200, 300 degrés et plus.

La présence de corps solubles, tels que le sel marin, élève la température de caléfaction de l'eau et la porte à + 104.

Les molécules de corps étrangers sont retenues par l'eau à l'état sphéroïdal et entraînées avec elle dans ses mouvements.

M. Boutigny a étendu la caléfaction à un très-grand nombre de corps tels que l'iode, le bichlorure de mercure, le chlorure de sodium, d'ammonium, le carbonate d'ammoniaque, le chlorure de carbone, etc. Le nitrate d'ammoniaque se caléfie et se décompose ainsi sans répandre aucune vapeur nitreuse.

L'acide nitrique peut être caléfié dans des capsules de cuivre et d'argent sans les attaquer ; l'ammoniaque caustique, à l'état sphéroïdal, est aussi sans action sur le cuivre. Il en est de même de l'acide sulfurique affaibli, à l'égard des vases de fer et de zinc ; mais, dès que le refroidissement a lieu, la réaction chimique se produit avec énergie.

Lorsqu'on porte un corps cylindrique de verre ou de métal chauffé au rouge à la surface d'une mince couche de liquide, celui-ci s'écarte autour, il se fait un anneau de liquide caléfié.

110. — Sur les phénomènes que présentent les corps projetés sur des surfaces chaudes; par M. Boutigny (d'Évreux) (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 16).

M. Boutigny s'attache surtout, dans ce second Mémoire, à établir le rôle que peut jouer la caléfaction dans l'explosion des chaudières à vapeur. Il démontre que l'explosion peut résulter, sans qu'elle ait lieu d'une manière immédiate, de l'introduction de l'eau dans une chaudière trop fortement chauffée, et résulter aussi du simple refroidissement de l'eau contenue dans la chaudière, lorsque la température de celle-ci a été assez fortement élevée pour caléfier l'eau.

M. Boutigny conseille, en pareille disposition, de continuer à chauffer à grand feu, en vidant la chaudière par tous les moyens possibles.

M. Boutigny a reconnu, que la glace qui fondait dans une eau caléfiée prenait aussitôt la température de caléfaction de l'eau

+ 96,5 : il a reconnu encore que l'eau passait aussitôt à l'état sphéroïdal, quelle que fût la force qu'elle eût acquise par la hauteur de sa chute. Il a fait tomber ainsi, par la coupole du Panthéon, de l'eau froide dans une capsule portée au rouge. L'eau reçue dans la capsule passait immédiatement à l'état sphéroïdal.

Rumfort avait observé que l'eau reçue dans une capsule dont on avait noirci l'intérieur, en la promenant sur la flamme d'une chandelle, ne mouillait point la surface de la capsule. L'eau se trouve ainsi à l'état sphéroïdal, et l'on observe alors une variation très-grande dans la rapidité de l'évaporation. Une même quantité d'eau, 10 centigrammes, s'est évaporée dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, en 7 minutes 15 secondes, lorsque la capsule d'argent qui la contenait offrait une surface brillante; tandis que dans la même capsule noircie à la chandelle, et placée dans les mêmes circonstances, cette même quantité d'eau n'a été évaporée complétement qu'après 1 heure 3 minutes 10 secondes.

MINÉRAUX ET EAUX MINÉRALES.

---

111. — Analyse et examen comparatif de l'anatase et du rutile; par M. A. Damour (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 414).

L'anatase, classé dans les collections à côté du rutile, n'avait pu jusqu'à présent, à cause de sa rareté, être soumis à une analyse régulière. M. Damour a profité d'un beau cristal d'anatase du Brésil qui avait été mis à sa disposition par M. Boussingault.

M. Damour a trouvé que l'anatase se composait, aussi bien que le rutile, d'acide titanique, ainsi que le prouvent les deux analyses suivantes :

Anatase.	Acide titanique.	0,9838
	Oxyde ferrique.	0,0111
	Oxyde d'étain..	0,0020.
Rutile.	Acide titanique.	0,9760
	Oxyde ferrique.	0,0155.

Les caractères extérieurs de l'anatase très-différents de ceux du rutile, peuvent, suivant M. Damour, être attribués à un état moléculaire différent. « Peut-être, ajoute-t-il, conviendrait-il d'examiner l'anatase plus à fond, en soumettant à l'action de différents réactifs, la substance qui paraît constituer la presque totalité de ce minéral. Il peut très-bien arriver en effet que le volumineux précipité blanc, qui offre les réactions de l'acide titanique pur, renferme aussi quelque autre principe resté jusqu'à présent inaperçu. »

112. — Analyse d'un aérolithe tombé à Klein-Wenden, près de Nordhausen; par M. Rammelsberg (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXII, p. 449).

L'aérolithe dont M. Rammelsberg a fait l'analyse, tomba le 16 septembre 1843, pendant un temps serein, près du village de Klein-Wenden en Prusse. Sa chute fut accompagnée d'une détonation; la pierre, qui avait été ramassée encore toute chaude, pesait environ 6 livres; elle était d'une densité de 3,70.

Résultats de l'analyse :

Soufre.	2,09
Phosphore.	0,02
Fer.	23,90
Nickel.	2,37
Étain.	0,08
Cuivre.	0,05
Oxyde de chrome.	0,62
Acide silicique.	33,03
Magnésie.	23,64
Protoxyde de fer.	6,90
Alumine.	3,75
Chaux.	2,83
Protoxyde de manganèse.	0,07
Potasse.	0,38
Soude.	0,28
	100,01

113. — Analyse de l'aluminite; par M. Steinberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 495).

Ce minerai, assez rare, se trouve près de Halle; il est d'un as-

pect jaunâtre, en fragments résiniformes, et se trouve, selon M. Steinberg, composé de :

Alumine.	35,961
Acide sulfurique.	14,039
Eau.	50,000
	100,000

Ce minerai perd, à 100 degrés, 25 pour 100 d'eau, et sa composition correspond à la formule Al^2O^3, $SO^3 + 15HO$.

114. — Des diverses variétés d'aluminite qui se rencontrent près de Halle; par M. MARCHAND (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIII, p. 69).

Les variétés d'aluminite qui ont été analysées par M. Marchand, ont pour formules : Al^2O^3, $SO^3 + 9HO$; Al^2O^3, $SO^3 + 3HO$; $5Al^2O^3$, $2SO^3 + 36HO$.

115. — Sur l'argile des géologues et sur le salzthon; par M. SCHAFHAÜTL (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 256).

M. Schafhaütl s'attache à démontrer que beaucoup de minerais d'argile, et notamment l'argile porphyrique, appartiennent non pas au genre *argile*, mais au genre *feldspath*. Il s'appuie sur l'analyse d'un minerai d'argile qui existe, en couches puissantes, aux environs de Meissen, en Saxe. Ce minerai se compose en 100 parties de

Silice	76,45
Alumine.	14,88
Oxydes de fer et de manganèse . . .	0,90
Potasse	6,60
Eau	0,93
	99,76

Ce même chimiste a, un des premiers, analysé une espèce d'argile qui se rencontre dans le Haselgebirge, et à laquelle M. de Humboldt a donné le nom de *salzthon* (argile salin). Voici la composition de ce produit naturel :

Silice.	45,500
Alumine.	15,000
Magnésie	12,830
Acide carbonique.	13,730
Protoxyde de fer.	6,900
Manganèse	0,270
Soufre	2,210
Bitume	2,350
Chlorure de sodium.	1,060
	99,850

116. — Analyse de deux nouveaux minéraux cuprifères; par M. Breithaupt (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXI, p. 671).

Ces deux nouveaux minéraux, l'un appelé *cupro-plombite*, l'autre *digénite*, se rencontrent dans le Chili. Le cupro-plombite, d'un éclat métallique, de couleur grisâtre, d'une densité de 6,408, se trouve composé de

Sulfure de cuivre.	24,45
Sulfure de plomb	74,98
Sulfure d'argent	0,57
	100,00

De là l'auteur déduit la formule $2PbS + Cu^2S$.

Le digénite est d'une couleur de plomb, à cassure conchoïde, d'une densité de 4,680. Chauffé au chalumeau, ce minéral a donné

70,20 de cuivre
0,24 d'argent
29,36 perte (soufre et eau).

117.—Sur la composition de la cérite; par M. Hermann (*Journal für praktische Chemie*, t. XXX, p. 193).

M. Hermann représente la cérite par la formule $3CeO, 2SiO^3 + 3LnO, CO^2 + 6HO$, et la considère comme une combinaison de l'euchroïte analysé par Klaproth $3\ CeO + 2SiO^3 + 3HO$, avec le minéral que l'on prenait autrefois pour du carbonate céreux, mais qui, d'après les recherches les plus modernes, n'est autre qu'un carbonate de lanthane tribasique $3LnO, CO^2, 3HO$.

Les analyses de M. Hermann s'accordent assez bien avec cette manière de voir.

118. — Sur le carbonate de fer spathique; par M. WAY (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXV, p. 129).

Ce minerai, d'un noir brunâtre, d'une structure compacte, d'une densité de 3,747, a été trouvé composé de :

Acide carbonique.	36,08
Protoxyde de fer	50,75
Peroxyde de fer	8,93
Chaux.	4,24
Eau.	1,08

Ce qu'il y a de singulier dans cette composition, c'est l'absence de l'oxyde de manganèse, qui, d'après les analyses des chimistes, ne manque jamais dans le fer carbonaté spathique. L'absence de la silice, de l'alumine, de la magnésie, de l'acide phosphorique, rend également ce minerai précieux comme source de fer.

119. — Note sur le dipyre; par M. ACHILLE DELESSE (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 944).

M. Achille Delesse a examiné deux variétés de dipyre ; la première a été trouvée près du Gave et à Libarens, la deuxième à Mauléon. Elles n'ont présenté aucune différence dans leurs propriétés physiques ou chimiques.

Les cristaux sont des prismes quadrangulaires ou de petits prismes octogonaux arrondis à leur extrémité, et qui ressemblent à l'orge perlé.

L'angle de l'octogone est celui de l'octogone régulier. Le dipyre est dur, raye le verre et présente un éclat vitreux dans sa cassure. Sa densité est 2,646 ; il perd sa transparence par la calcination et devient d'un blanc de lait ; néanmoins il raye encore facilement le verre. La perte qu'il éprouve par cette action de la chaleur ne s'élève pas au delà de $\frac{1}{1000}$ de son poids.

La composition moyenne du dipyre se représente par :

		Oxygène.	Rapports.
Silice. . . .	0,555. . . .	0,2881. . . .	5,52
Alumine . .	0,248. . . .	0,1158. . . .	2,22

Chaux . . .	0,096. . . .	0,0270	
Soude . . .	0,094. . . .	0,0240	. . . 1,00
Potasse. . .	0,007. . . .	0,0012	
	1,000		

Ce qui donne en atomes : silice 7, alumine 3, chaux 2, soude 2.

M. Delesse iuterprète ces résultats de la manière suivante : $3SiO^3 Al^2O^3 + 2 [SiO^3CaO + SiO^3 (NaOKO)]$.

Ainsi le dipyre formerait une espèce minérale bien distincte, qui se placerait immédiatement à la suite des feldspaths dont il se séparerait par sa forme cristalline et par le rapport entre l'oxygène des bases à 3 équivalents et celui des bases à 1 équivalent. Ce rapport serait ici comme 2 : 1 au lieu d'être comme 3 : 1.

120. — Nouvelles analyses du dioptase; par M. A. DAMOUR (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 485).

Le dioptase minéral, connu depuis longtemps par la beauté de sa couleur verte et la netteté de ses cristaux, avait déjà été analysé plusieurs fois; mais les analyses présentaient entre elles des différences considérables. M. Damour a repris l'examen de cette substance naturelle. Il a trouvé sa densité identique avec celle qu'avait indiquée M. Mohs, 3,278 ; quant à la composition, elle l'a conduit à la formule déjà adoptée par M. Hess :

$$2SiO^3 + 3CuO, HO.$$

Les cristaux analysés par M. Damour renfermaient des traces de magnésie, d'oxyde ferrique et de carbonate de chaux.

121. — Recherches sur la constitution géologique, et sur divers minéraux de l'Islande et des îles Faroë; par M. FORCHHAMMER (*Journal für praktische Chemie*, t. XXX, p. 385).

Tandis que l'acide carbonique joue un rôle important dans la constitution géologique des pays volcaniques, son rôle est presque nul dans la constitution géologique de l'Islande. Les eaux de ce pays sont très-peu riches en acide carbonique ; on ne rencontre presque pas de stalactites calcaires, et les masses d'origine volcanique se dis-

tinguent par une quantité prodigieuse de silicates calcaires aux formes les plus variées.

Une autre remarque intéressante relativement à la constitution du sol de l'Islande, c'est que non-seulement la chaux prédomine dans les différents feldspaths, mais encore la soude existe en plus forte proportion que la potasse.

M. Forchhammer paraît disposé à admettre que cette quantité considérable de soude, qui remplace la potasse, est due à l'action prolongée des eaux de la mer.

On trouve en abondance, dans les îles Faroë, une espèce de porphyre que ses cristaux font reconnaître pour du labrador. Son poids spécifique est 2,677 ; il est formé de :

Silice.	52,52
Alumine.	30,03
Magnésie	0,19
Chaux.	12,58
Soude.	4,51
Oxyde de fer. . . .	1,72
	101,55

Les résultats de l'analyse du labrador des îles Faroë se rapprochent beaucoup de ceux obtenus par M. Abich, en analysant le labrador de l'Etna.

Dans le voisinage de Kaldadal (îles Faroë), on a trouvé, dans une masse de tuf, de très-beaux cristaux d'un minéral auquel M. G. Rose a donné le nom d'*anorthite ;* sa composition est :

Silice.	47,63
Alumine.	32,52
Oxyde de fer. . . .	2,01
Chaux.	17,05
Magnésie	1,30
Soude.	1,09
Potasse.	0,29

Au contact de l'eau et de l'acide sulfurique, ces roches feldspathiques éprouvent dans la nature des transformations intéressantes ; il se produit à leur surface un sel double qui, dissous dans l'eau, cristallise sous forme d'aiguilles dont la composition est :

		Oxygène.
Acide sulfurique. . . .	35,16 p. $\frac{0}{0}$	21,05
Alumine.	11,22	5,24
Peroxyde de fer. . . .	1,23	0,37
Protoxyde de fer. . . .	4,57	1,04
Magnésie.	2,19	0,85
	54,37	
Perte (eau).	45,63	40,56

Ce sel est donc une espèce d'alun dans lequel la magnésie et le protoxyde de fer se comportent comme la potasse et l'ammoniaque dans l'alun ordinaire.

La quantité d'eau varie entre 18 et 24 équivalents, ce qu'il faut probablement attribuer aux différentes circonstances dans lesquelles le sel a cristallisé.

Ce sel est un mordant excellent employé par les Islandais dans la teinture en noir.

Le *trapp* ancien des îles Faroë contient, dans plusieurs endroits, du cuivre natif. Ce métal se trouve aussi dans le minéral de couleur émeraude, auquel l'auteur a donné le nom de *krisivigite*. Ce minéral existe en couches très-puissantes sur les débris de lave détruits par l'acide sulfurique, dans le voisinage de Krisvig. Sa composition est :

Acide sulfurique.	18,88
Oxyde de cuivre.	67,75
Alumine / Peroxyde de fer }	0,56
Eau.	12,81

Les glaciers détruisent, par leur action séculaire, les formations plutoniennes et volcaniques qui leur servent de bases. L'action combinée de l'eau et de l'atmosphère produit des changements profonds. L'argile de Hyalla (Joekulleer), provenant de cette destruction de roches volcaniques, a donné à l'analyse :

Silice.	59,99 p. $\frac{0}{0}$
Alumine	7,39
Peroxyde de fer. . . .	21,21
Oxyde titane.	0,46
Magnésie.	19,96

122. — Analyses des feldspaths de Ténériffe; par M. Charles Deville (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 46).

Les cristaux analysés proviennent de trois localités représentant les divers âges qui composent le massif du volcan, savoir :

1° Trachyte ancien ;

2° Fragments projetés par le volcan, analogues à la roche trachytique, compacte, signalée par M. de Buch, sur le flanc et au sommet du Pic.

3° Lave moderne à pâte vitreuse, prise sur les flancs du Pic.

Cinq analyses par le carbonate de baryte, l'acide hydrofluorique et le carbonate de potasse, diffèrent peu entre elles, et donnent la composition moyenne suivante :

		Rapports de l'oxygène.
Silice	62,97	9,15
Alumine	22,29	2,96
Chaux	2,06	1,00
Magnésie	0,54	
Potasse	3,69	
Soude	8,45	

qui répond à la formule :

$$RO,\ SiO^3 + R^2O^3,\ 2SiO^3.$$

Le volcan de Ténériffe offre donc, comme M. Élie de Beaumont l'a établi pour l'Etna, une identité remarquable entre les produits de divers âges dont il se compose.

123. — De la composition du feldspath et de l'halleflinta, roches des montagnes de la Suède; par M. Svanberg (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 161).

L'auteur de ce Mémoire commence d'abord par établir les questions suivantes : les silicates naturels (feldspath, gneiss, orthoklas, etc.), dans lesquels l'oxygène de l'acide est le triple de l'oxygène des bases, ont pris naissance à une autre époque, que lorsque l'acide silicique ne contient que le double de l'oxygène des bases. Les silicates doubles dans lesquels l'alumine renferme trois fois au-

tant d'oxygène que les bases alcalines, ne doivent pas leur origine aux mêmes circonstances que les silicates dans lesquels les proportions d'oxygène sont = 2 : 1. La potasse, la soude et la chaux se sont montrées dans les roches à des périodes tout à fait différentes. L'amphibole fait également présupposer une origine différente, suivant qu'elle existe avec ou sans l'alumine et le fer. C'est de la solution de ces questions si importantes pour la science, que s'occupent depuis quelque temps les géologues suédois. Les analyses chimiques que M. Svanberg donne de quelques-unes des principales roches, pourraient en partie contribuer à résoudre ces questions.

Le feldspath de Berga, en Sodermannland, a pour composition :

$$2r, S^4 + 3AS^4.$$

Dans cette formule, r représente 6,1 pour 100 de potasse, 5,2 pour 100 de soude, et 3,5 de chaux; S l'acide silicique, A l'alumine.

Le minéral feldspathique de Magsjo et de Tansa, a pour composition :

$$rS^3 + 2AS^3.$$

Le minéral de Magsjo contient en 100 parties 9,8 de potasse, et 3,3 de soude; tandis que le minéral de Tansa contient 10,9 pour 100 de potasse, et 3,6 de soude.

Les minéraux feldspathiques de Bredsjo et de Tomtebo sont de l'orthoklase ($rS^3 + 3AS^3$), et renferment comme élément substitutif une petite quantité de soude. Ainsi le feldspath de Bredsjo contient en centièmes 11,1 de potasse, 2,2 de soude; le feldspath de Tomtebo 10,5 de potasse et 2,8 de soude.

Les minéraux feldspathiques de Oelsjo et de Wedvag ont pour composition :

$$rS^3 + 3AS^2.$$

Le feldspath de Oelsjo renferme en 100 parties 0,9 de potasse, 8,7 de soude et 3,3 de chaux. Celui de Wedvag, 7,5 de potasse, 3,1 de soude et 3,4 de chaux.

Le minéral feldspathique de Rapakivi en Finlande a pour formule :

$$2rS^3 + 5AS^2.$$

Dans ce minéral les bases mono-atomiques se composent de 10,2 de potasse, 3,0 de soude et 4,7 de chaux.

Les minéraux de Berga, de Magsjo, de Tansa et de Rapakivi, offrent des combinaisons typiques qu'on n'avait pas encore jusqu'à présent rencontrées. Le minéral de Wedvag constitue également une nouvelle espèce du genre oligoklas, où la soude est remplacée par la potasse. Tous ces minéraux, à l'exception de celui d'Oelsjo, lequel est un oligoklas pur, renferment en même temps de la potasse et de la soude.

L'*halleflinta* est un minéral qui se rencontre tantôt en gangue, tantôt comme roche isolée. Les dénominations nombreuses, telles que pétrosilex, urite, hornfels, trapp, leptunite et porphyre, montrent qu'on est encore loin d'avoir sur cette roche des notions exactes. Ainsi, on l'a regardée tantôt comme consistant en feldspath compacte, tantôt comme composée uniquement de quartz mélangé avec des traces de feldspath. Il n'est guère possible, par la voie chimique, d'arriver à cet égard à un résultat bien net; car cette roche, sans apparence cristalline, se compose probablement de plusieurs masses minérales fondues ensemble. Cependant, les différences de composition décelées par l'analyse, ne s'élèvent jamais à plus de 1 pour 100 pour chaque élément.

Composition de l'halleflinta rouge clair de Persberg en Wermland :

$$rS^8 + 3AS^4;$$

r représentant en centièmes 0,1 de potasse, 5,9 de soude et 1,2 de chaux.

Halleflinta rouge foncé, de Persberg :

$$2rS^6 + 5AS^4;$$

r représente en centièmes 0,5 de potasse, 6,5 de soude et 0,5 de chaux.

Composition de la masse porphyrique de Gustafstroem :

$$rS^6 + 4AS^6;$$

r = 3,6 de potasse, 2,1 de soude et 0,8 de chaux.

Halleflinta de Saxa en Westmannland :

$$rS^6 + 3AS^6;$$

r = 2,4 de potasse, 3,6 de soude et 2,5 de chaux.

L'halleflinta de Dannemora présente des stries de couleur foncée, mêlées de stries claires. Les stries, ou couches claires, contiennent une plus grande quantité de carbonate de chaux. Les stries, ou couches foncées, renferment 15 $\frac{2}{3}$ pour 100 de carbonate de chaux, et un silicate qui a pour formule : $2rS^3 + 3AS^2$; r représente 6,0 de potasse, 1,7 de soude et 8,0 de chaux. Les stries claires renferment 26 pour 100 de carbonate de chaux mélangé avec un silicate qui a pour formule : $rS^3 + AS^2$; r représentant 3,2 de potasse, 0,1 de soude et 8,1 de chaux.

Halleflinta de Sala : $rS^2 + 3AS^2$ ($r = 7,1$ de soude, 7,9 de chaux et des traces de potasse).

Halleflinta de Stampers Hof, dans le voisinage de Sala :

$$2rS^2 + 5AS^2;$$

r représentant 0,4 de potasse, 6,4 de soude et 6,1 de chaux.

L'halleflinta de Hellefors-Stollen se distingue par sa couleur noire. Sa composition est également différente, car on y trouve de l'eau, de l'oxydule de fer et de la magnésie : elle ne se laisse représenter par aucune formule, car les proportions de l'oxygène de l'eau sont à celles de l'oxygène des bases alcalines, de l'alumine et de la silice, comme : 3 : 4 : 5 : 38.

124.—Analyse et réunion de la mélilite et de la humboldtilite; par M. A. Damour (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p 59).

M. A. Damour a rapproché la mélilite de la humboldtilite, à la suite d'analyses nouvelles, dans lesquelles il a trouvé que ces deux minéraux contenaient les proportions suivantes :

Mélilite.		En dix millièmes.	Oxygène.	Rapports.
Silice.	0,2123	— 0,3927	— 0,2040	3
Chaux.	0,1755	— 0,3247	— 0,0912	2
Magnésie. . . .	0,0348	— 0,0644	— 0,0249	
Potasse.	0,0079	— 0,0146	— 0,0024	
Soude.	0,0105	— 0,0195	— 0,0049	
Oxyde ferrique.	0,0549	— 0,1017	— 0,0311	1
Alumine. . . .	0,0347	— 0,0642	— 0,0299	

Humboldtilite. — Mêmes rapports dans l'oxygène ; mêmes éléments.

M. Damour propose la formule suivante :

$$(Al^2O^3, F^2O^3)\ SiO^3 + 2(CaO, MgO, KO, NaO)^3, SiO^3.$$

125. — Analyse de la gehlenite de fassa ; par M. DAMOUR. (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 66).

Les nombres obtenus par M. Damour sont conformes à ceux qu'avaient donnés MM. Fuchs et Thomson.

	Oxygène.	Rapports.
Silice.	0,1618	3
Alumine. . . . . . ; Oxyde ferrique. . .	0,1107	2
Chaux. . . . . . . ; Magnésie. . . . . . ; Soude. . . . . . . ; Eau.	0,1163	2

M. Damour conclut à la conservation de la formule adoptée par MM. Brongniart, Berzélius et Rammelsberg :

$$2(CaO, MgO)^3, SiO^3 + (Al^2O^3, Fe^2O^3)^2, SiO^3.$$

M. A. Damour a reconnu que la betdanate de Hornhausen ne constituait pas une espèce distincte : il considère que le sulfure de plomb s'y trouve accidentellement mêlé, et que ce minéral doit être réuni à l'espèce connue sous le nom de pharmakosidérite.

126. — Analyse du malacon, nouvelle espèce minérale; par M. SCHEERER (*Annalen v. Poggendorf*, t. LXII, p. 429).

Ce minéral, trouvé dans les montagnes granitiques de la Norwège, a pour composition :

Acide silicique.	31,31
Zircone.	63,40
Oxyde de fer..	0,41
Yttria..	0,34
Chaux.	0,39
Magnésie.	0,11
Eau..	3,03
	98,99

M. Scheerer déduit de ces nombres la formule : $2Zr^2O^3, SiO^3 + HO$.

127. — Analyse du nickelglanz cristallisé de Schladming; par M. Pless (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 250).

Les cristaux octéadriques du minerai de nickel de Schladming, d'une densité de 6,64, ont donné à l'analyse :

Soufre.	16,35
Arsenic.	39,04
Nickel.	19,59
Cobalt.	14,12
Fer.	11,13
	100,23

M. Pless s'est abstenu de déduire de ces nombres une formule rationnelle.

128. — Analyse de l'orthite de Hitteroe; par M. Scheerer (*Annalen v. Poggendorf*, t. LXI, p. 636).

Ce minerai, d'une densité de 3,373 à 3,50, déjà analysé par plusieurs chimistes, a été soumis à une nouvelle analyse par M. Scheerer.

Acide silicique.	32,70
Alumine.	14,09
Protoxyde de fer. . . . . . / Protoxyde de manganèse. .	15,31
Protoxyde de cérium. . . .	20,28
Yttria.	0,81
Chaux.	11,07
Magnésie.	0,50
Potasse.	0,76
Eau.	2,56
	98,08

129. — Analyse de quelques minéraux et du minerai de platine; par M. Svanberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 167).

M. Svanberg présenta, en 1842, à la Société des naturalistes scandinaves, deux minéraux zéolithiques : la *caporcianite* et la *phakolite*, qui n'avaient été encore jusqu'alors analysés. La formule minéralogique de la caporcianite est :

$$CS^2 + 3AS^2 + 3Aq.$$

Cette formule ne diffère de celle de la *chabasite* que par 3 équivalents d'eau en moins.

La *phakolite* est représentée par :

$$CS^3 + 2AS + 3Aq.$$

Ces deux espèces minérales renferment, en outre, des traces de potasse, de soude, de magnésie et de peroxyde de fer.

M. Svanberg offrit à la même Société une espèce de Labrador, qui se montre en grains de la grosseur d'une noix, dans les roches de Hornblende de Russgarden à Tuna. Ce minéral, qu'on n'avait point encore rencontré en Suède, se compose en 100 parties :

Silice.	52,148	Oxygène	27,098		6
Alumine.	26,820	—	12,530	12,924	3
Peroxyde de fer . .	1,285	—	0,394		
Chaux.	9,145	—	2,569	4,443	1
Magnésie.	1,020	—	0,384		
Potasse.	1,788	—	0,303		
Soude.	4,639	—	1,487		
Perte.	1,754				
	98,599.				

On voit que l'oxygène des bases monoatomiques, représentées par R, est à l'oxygène de l'alumine et de la silice, dans le rapport de 1 : 3 : 6 ; ce qui correspond à la formule minéralogique : $R,S^3 + 3AS$.

Un autre minéral de couleur noire, qui se rencontre à Brunhult, en Sodermanuie, a beaucoup de ressemblance avec la pyrargillite de Nordenskiold. Sa composition en centièmes est :

Silice.	44,75
Alumine.	31,75
Protoxyde de fer. .	7,27
Chaux.	0,19
Magnésie.	6,33
Eau.	11,04
	101,33.

L'analyse que M. Svanberg a faite de l'*andalusite* de Fahlun, s'accorde parfaitement avec celle de M. Bunsen.

Composition de l'andalusite de Suède :

Silice	37,65	Oxygène	19,560		2
Alumine	59,87	—	27,966	28,540	3
Peroxyde de fer . .	1,87	—	0,574		
Chaux.	0,58	—	0,163	0,311	
Magnésie.	0,38	—	0,148		
	100,35				

Enfin, M. Svanberg a remarqué que ce que l'on a jusqu'à présent pris pour du platine métallique naturel n'est qu'une combinaison de platine et de fer. D'après les diverses analyses qu'il en a faites, il lui donne les formules de $FePt^4$, $FePt^3$, $FePt^2$.

130. — Sur l'existence de l'acide phosphorique dans les roches d'origine ignée; par M. GEORGE FOWNES (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIV, p. 467).

Ayant constaté la présence de l'acide phosphorique dans plusieurs roches de formation ignée, M. Fownes conclut, de ses recherches, qu'il faut, sans doute, attribuer à cet acide la fertilité remarquable de certains sols d'origine volcanique.

131. — Sur quelques phosphates et arséniates de cuivre naturels; par M. KÜHN (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 123).

M. Kühn a entrepris l'analyse de quelques produits naturels, dans le but de s'assurer si la loi de M. Graham, relative aux modifications de l'acide phosphorique, était susceptible d'une plus grande extension.

Ces minéraux sont :

1° La *libethinite*, dont la formule $4CuO + PhO^5 + HO$, est interprétée par $(3CuO + PhO^5) + (CuOHO)$.

2° Le *phosphate de cuivre de Libethin :*

Formule empirique : $5CuO + PhO^5 + 2HO$.

Formule interprétée : $(3CuO + PhO^5) + 2\,(CuOHO)$.

3° Le *phosphorocalcite :*

Formule empirique : $6CuO + PhO^5 + 3HO$.

Formule interprétée : $(3CuO + PhO^5) + 3\,(CuO + HO)$

4° *Euchroïte :*

Formule empirique : $4CuO + AsO^5 + 7HO$.

M. Kühn s'est abstenu de l'interpréter.

M. Woehler a fait aussi l'analyse de l'euchroïte; ses résultats s'accordent sensiblement avec ceux de M. Kühn.

132. — Analyse du schiste argileux de Prague; par M. PLEISCHL (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 45).

Ce schiste argileux est de couleur grisâtre, à lames minces, d'une pâte uniforme, dans laquelle on remarque quelques paillettes micacées.

Soumis à l'analyse, il a donné en centièmes :

Potasse	1,23
Soude	2,11
Strontiane	0,30
Chaux	2,24
Magnésie	3,67
Alumine	15,89
Oxyde de fer	5,85
Oxyde de manganèse	0,08
Acide silicique	67,50
Acide fluorique, acide phosphorique, Carbone et perte	1,13
	100,00.

Ce qui distingue cette espèce de schiste de tous les autres, c'est la présence de la soude, de la strontiane, de l'acide fluorique et de l'acide phosphorique.

133. — Nouvelles analyses de la scorodite et du néoctèse; par M. A. DAMOUR (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 406).

M. Damour a fait de nouvelles recherches sur les propriétés chimiques et sur la composition de la scorodite et du néoctèse, qui avaient offert à l'examen cristallographique de M. Descloizeaux, une similitude parfaite dans leur forme primitive et dans les diverses modifications qui en sont dérivées.

Le néoctèse et la scorodite paraissent constituer une seule espèce minérale à laquelle on peut appliquer la formule suivante :

$$AsO^5 + Fe^2O^3 + 4HO.$$

M. Boussingault a trouvé une composition analogue à un arséniate de fer en masse terreuse de Marmato (province de Popayan).

M. Berzélius avait admis la présence de l'oxyde ferreux dans le néoctèse du Brésil et avait construit une formule différente.

M. Damour propose de réunir la scorodite et le néoctèse en une seule espèce, qui prendrait le nom de scorodite.

134. — De la couleur verte de la serpentine; par M. A. Vogel (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 474).

M. Ficinus ayant avancé que la serpentine de Zoeblitz doit sa coloration à une certaine quantité de vanadium, M. Vogel a entrepris des expériences sur plusieurs espèces de serpentine, et s'est convaincu que la coloration de ce minéral est due, ainsi qu'on l'avait soutenu primitivement, à la présence de l'oxyde de chrome.

135. — Sur quelques silicates talqueux hydratés; par M. Schweizer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 378).

Les minéraux analysés par M. Schweizer ont reçu pour formule :

$$\left.\begin{matrix}3MgO\\3\,FeO\end{matrix}\right\}2SiO^3 + MgO,\ 3HO.$$

et

$$\left.\begin{matrix}3MgO\\3\,FeO\end{matrix}\right\}2SiO^3 + 3HO.$$

Ces minéraux ont donc une composition analogue à ceux connus sous les noms de *picrosmine*, de *picrophylle*, d'*antigorite* et de *serpentine*.

136. — Sur la spadaïte, nouvelle espèce minérale, et sur la wollastonite de Capo di Bove; par M. Kobell (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 467).

On rencontre à Capo di Bove, près de Rome, une espèce minérale particulière. M. Kobell a fait l'analyse de ce minéral auquel il a donné le nom de *spadaïte*.

La spadaïte se présente sous forme de conglomérats compactes, intimement mêlés de wollastonite. Sa cassure est imparfaitement conchoïde : sa couleur est rougeâtre, tirant sur le rouge de chair, d'un éclat nacré ; densité 2,5.

Ce minéral fond au chalumeau en une masse vitreuse ayant l'aspect

de l'émail. Soumis à l'action de la chaleur, il perd une quantité notable d'eau qui ne présente pas de réaction alcaline, mais qui a une odeur goudronneuse. Réduit en poudre, il est facilement attaqué par l'acide chlorhydrique, et laisse un résidu gélatineux de silice.

Les résultats de l'analyse s'accordent avec la formule $5MgO + 4SiO^3 + 4HO$, qui place la spadaïte au nombre des silicates de magnésie hydratés.

La wollastonite, qui se trouve incrustée dans la spadaïte, est déjà connue depuis longtemps, mais on n'en avait pas encore fait l'analyse chimique.

Résultats de cette analyse :

		Quantités d'oxygène.
Silice. . . .	51,50. . . .	26,73
Chaux. . . .	45,45. . . .	12,72
Magnésie . .	0,55. . . .	0,21
Eau.	2,00. . . .	1,77
	99,50	

137. — Analyse du staurolithe de Saint-Gotthardt; par M. Jacobson (*Annalen v. Poggendorff*, t. LXII, p. 419).

Ce minerai, déjà analysé par Klaproth, Vauquelin, Collet-Descotils et Thompson, a été soumis à une nouvelle analyse par M. Jacobson.

Résultats de l'analyse :

Acide silicique.	29,13
Alumine.	52, 1
Oxyde de fer.	17,58
Oxyde de manganèse. . } Chaux. . . . . } Magnésie . . . . }	1,28
	100,00

En considérant la présence de la magnésie, de la chaux et de l'oxyde de manganèse comme accidentelle, M. Jacobson regarde le staurolithe comme un silicate d'alumine basique anhydre, dans lequel une partie de l'alumine est remplacée par de l'oxyde de fer. Le staurolithe, représenté par la formule :

$$\left.\begin{matrix} 2Al^2O^3 \\ 2Fe^2O^3 \end{matrix}\right\} SiO^3,$$

a la plus grande analogie avec le cyanite, qui a pour formule $2Al^2O^3$, SiO^3.

138. — Composition du trass ou dukstein; par M. ELSNER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIII, p. 21).

Le trass ou dukstein, *ciment* précieux pour les constructions hydrauliques, avait déjà été analysé par M. Berthier. M. Elsner vient d'en faire une nouvelle analyse et il l'a trouvé composé de :

Silice	11,500
Peroxyde de fer avec traces d'oxyde de manganèse	11,772
Alumine	17,700
Chaux	3,156
Magnésie	2,148
Potasse	0,294
Soude	2,437
	49,007

139. — Analyse de la vanadine bronzite de Bracco; par M. SCHAFHAÜTL (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 254).

Ce minerai de vanadium, qui se rencontre à Bracco, près de Gênes, se compose en 100 parties de :

Silice	49,5000
Alumine	5,5500
Chaux	18,1259
Magnésie	14,1183
Protoxyde de fer	3,2769
Protoxyde de vanadium	3,6500
Soude	3,7500
Eau	1,7700
	99,7411

M. Schafhaütl fait ressortir la grande analogie qui existe entre la vanadine bronzite et la bronzite ordinaire de Salzbourg. La seule différence consiste en ce que dans la bronzite ordinaire le vanadium

et la soude se trouvent remplacés par une certaine quantité de protoxyde de fer.

140. — Analyse de quelques minéraux; par M. ACHILLE DELESSE (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 385).

M. A. Delesse range la beaumontite (minéral fort rare des États-Unis) parmi les zéolithes, mais il y trouve plus de silice que dans aucun zéolithe connu. Il lui assigne la constitution suivante :

$$5SiO^3 + Al^2O^3 + RO + 5HO \text{ (1)}.$$

Cette composition est basée sur une analyse qui a donné :

			Oxygène.	Rapports.
Eau.	0,134		0,119	5
Silice.	0,642		0,333	15
Alumine.	0,141		0,066	3
Protoxyde de fer. . .	0,012	0,003		
Chaux.	0,048	0,013	0,022	1
Magnésie.	0,017	0,006		
Soude et perte. . . .	0,006	»	»	

M. A. Delesse donne l'analyse d'un nouveau minéral qu'il désigne sous le nom de sismondine, et rapproche ce minéral du chloritoïde ou du chloritspath, et le représente par :

$$3SiO^3 + 5Al^2O^3 + 4FeO + 5HO.$$

L'expérience a donné ;

		Oxygène.	Rapports
Eau.	0,076	0,068	5
Silice.	0,241	0,125	9
Alumine.	0,432	0,202	15
Protoxyde de fer.	0,238	0,054	4
Oxyde de titane.	traces.		

M. A. Delesse donne aussi quelques détails sur des minéraux trouvés par M. Dufrénoy, dans ses courses géologiques à Mauléon, aux Pyrénées. Ces minéraux sont contenus dans un calcaire grenu et magnésien. M. A. Delesse y a reconnu de la calcédoine cristal-

(1) R représente les bases à un équivalent d'oxygène, la chaux, la magnésie, le protoxyde de fer, qui pourraient se remplacer l'une l'autre.

lisée, contenant 90 pour 100 de silice; il y a trouvé, en outre, des paillettes hexagonales qu'il décrit sous le nom de chlorite cristallisée.

La constitution de ce dernier minéral est ainsi fixée par quatre analyses qui concordent :

		Oxygène.
Eau.	0,121	0,107
Silice.	0,321	0,167
Alumine.	0,185	0,086
Protoxyde de fer.	0,006	0,002
Magnésie.	0,367	0,014.

Résultats qui se représentent par la formule :

$$2SiO^3 + Al^2O^3 + 5MgO + 4HO.$$

141. — Quelques nouveaux minéraux du nord; par M. A. Erdmann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 165).

Le nouveau minéral trouvé par M. Erdmann aux environs de Brewig, en Norwège, porte le nom de *bamlite*. Il existe dans le gneiss, sous forme de masses rayonnées, rarement cristallisé en prismes minces, aplatis, et appartenant au système rhomboïdal. Il a un éclat soyeux, il est blanc et tire quelquefois sur le vert. Il raie le feldspath, il est infusible au chalumeau. Sa densité est 2,984.

La bamlite a pour composition :

			Oxygène.
Silice.	56,90		29,56
Alumine.	40,73	19,03	19,32
Peroxyde de fer.	1,04	0,32	
Chaux.	1,04		
Fluor.	traces.		

Le rapport entre l'oxygène de la silice et l'oxygène de l'alumine indique une composition dont la formule correspond à A^2S^3 La bamlite est donc une espèce particulière dans l'ordre des silicates alumineux.

M. Erdmann a soumis à l'analyse quelques autres silicates alumineux. Il a trouvé que *l'andalusite* des Lisenser-Alpes et la *fibrolite* de Chester, dans l'Amérique septentrionale, ont toutes deux pour formule : A^4S^3, c'est-à-dire la même formule que M. Bunsen

vient d'assigner à l'andalusite. La cyanite de Pfitsch, en Tyrol, et la cyanite de Roras, en Suède, ont toutes deux pour formule : A^3S^2.

Enfin, M. Erdmann a donné la composition de quelques autres espèces minérales nouvelles.

La praséolite a pour formule :

$$\left.\begin{array}{r}Mg\\Fe\\Mn\end{array}\right\} S + AS + Aq.$$

Formule de l'esmarkite :

$$\left.\begin{array}{r}Mg\\Fe\\Mn\end{array}\right\} S^2 + 3AS + Aq.$$

Formule de la leucofanite :

$$2NaFl + 3GS + 6CS^3.$$

Toutes ces espèces minérales avaient été trouvées dans les environs de Brewig.

142. — Analyse de quelques minéraux russes; par M. Hermann (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 89).

L'*échynite de miask* n'avait pas encore été soumis à l'analyse. Ce minéral est d'un gris noirâtre et à cassure vitreuse. Il est opaque; sa poussière est grise; sa dureté est celle du feldspath, son poids spécifique 5,08. Il contient de l'acide tantalique, qui offre quelques réactions qu'il importe de signaler. L'acide tantalique hydraté se dissout en quantité assez considérable dans l'acide chlorhydrique. Une lame de zinc plongée dans cette solution lui communique une couleur bleue. M. Wœhler donne cette coloration comme un caractère de l'acide tantalique. M. Hermann soutient, au contraire, que cette coloration est due à la présence de quelques traces d'acide tungstique; car, après avoir enlevé celui-ci par le sulfhydrate de sulfure d'ammonium, on ne produit plus de coloration en plongeant une lame de zinc dans la solution d'acide tantalique.

L'analyse présente encore une autre particularité qu'il est bon de faire connaître. Lorsque la zircone renferme de l'acide titanique, elle n'offre pas les mêmes réactions que si elle était pure. Ainsi elle

n'est que très-peu soluble dans les carbonates alcalins; elle donne avec l'acide chlorhydrique un sel soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais ce sel ne cristallise pas; enfin la solution du sulfate neutre se trouble par l'ébullition, et laisse déposer un précipité de zircone titanifère, que l'addition d'un léger excès d'acide empêche de se former.

100 parties d'échynite ont donné à l'analyse :

		Quantités d'oxygène.	
Acide tantalique. . . .	33,39	= 3,841	
Acide titanique	11,94	= 4,741	
Zircone.	17,52	= 4,609	
Protoxyde de fer . . .	17,65	= 4,018	= 7,542
Yttria	9,35	= 1,860	
Oxyde de lanthane. . .	4,76	= 0,623	
Protoxyde de cérium.	2,48	= 0,367	
Chaux	2,40	= 0,674	
Eau.	1,56	=	
Acide fluorique, manganèse, magnésie, acide tungstique. .	traces.		
	101,05		

On peut considérer l'échynite comme un composé de 2 équivalents de titanate de zircone bibasique avec 3 équivalents de fergusonite.

On a ainsi la formule : $2(2Zr^2O^3 + 3TiO^2) + 3 \left.\begin{matrix} 6FeO \\ 6YO \\ 6LaO \\ 6CeO \\ 6Cao \end{matrix}\right\} TaO^3$

Pyrochlore de miask.

Ce minéral présente des octaèdres réguliers, opaques, d'un rouge foncé. Sa cassure est conchoïde; il a la dureté du feldspath. Sa poussière est couleur de cannelle; son poids spécifique 4,203.

M. Wœhler, qui avait analysé ce minéral, y avait trouvé du thorium.

M. Hermann, après avoir répété cette analyse, prétend n'y avoir ouvé aucune trace de thorium, et il explique cette différence par

la facilité avec laquelle on peut, dans les réactions, confondre le sulfate de cérium avec celui de thorium. En effet, la solution de sulfate d'oxyde de cérium est précipitée par l'ébullition tout comme la solution de sulfate de thorium. Conséquemment, si l'on veut séparer l'oxyde de cérium de l'oxyde de thorium, il est indispensable de transformer auparavant l'oxyde de cérium en sulfate de protoxyde de cérium; cela se fait d'une manière très-simple, en évaporant la solution contenant le thorium et le cérium jusqu'à siccité, et en soumettant le résidu à une calcination ménagée. Pendant cette opération, le sulfate d'oxyde de cérium se transforme en sulfate de protoxyde, ce qui est indiqué par le changement de la couleur jaune du premier sulfate et la couleur blanche du dernier. Ce sel, ainsi calciné, est dissous dans l'eau froide, et la solution chauffée jusqu'à l'ébullition. Si le sulfate de cérium renferme du thorium, celui-ci se séparera sous forme de précipité floconneux; s'il n'y en a pas, la solution restera limpide pendant toute la durée de l'ébullition.

100 parties de pyrochlore de miask ont donné :

		Quantité d'oxygène.	
Acide tantalique	62,25	= 7,16	= 8,04
Acide titanique	2,23	= 0,88	
Zircone	5,57	= 1,46	= 8,10
Oxyde de cérium	3,32	= 0,68	
Oxyde de lanthane.	2,00	= 0,28	
Yttrine, oxyde de manganèse.	0,70	= 0,14	
Oxyde de fer	5,68	= 1,74	
Chaux	13,54	= 3,80	
Potassium, sodium, lithium.	3,72		
Fluor.	3,23		
Eau.	0,50		
Acide tungstique	traces.		
	102,73		

On peut donner au pyrochlore de miask la formule suivante :

$$2\left(\left.\begin{matrix}3CaO\\3LnO\\3YO\end{matrix}\right\} TaO^3 + \left.\begin{matrix}2r^2O^3\\Ce^2O^3\\Fe^2O^3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}TaO^3\\TiO^2\end{matrix}\right) + \left.\begin{matrix}K\\Na\\Li\end{matrix}\right\} Fl.$$

Talcapatite.

Ce minéral, découvert en Russie, près de Kusiusk, dans un chlorite schisteux, se trouve constamment cristallisé en prismes hexagonaux, de grandeur variable. Sa cassure est lamellaire, inégale. Sa dureté est celle de l'apatite; son poids spécifique 2,70 à 2,75. Il se comporte au chalumeau et dans les réactions chimiques comme l'apatite, dont il ne diffère que par la quantité considérable de magnésie (talc) qu'il renferme; de là son nom de *talcapatite*.

Résultats de l'analyse :

			Quant. d'oxyg.
Chaux.	37,50	=	10,53
Magnésie.	7,74	=	3,00
Acide phosphorique.	39,02	=	21,69
Acide sulfurique.	2,10		
Chlore.	0,91		
Oxyde de fer.	1,00		
Fluor et perte.	2,23		
Matière insoluble.	9,50		
	100,00		

On peut donc considérer la talcapatite comme une combinaison de 1 équivalent de phosphate de magnésie basique avec 3 équivalents de phosphate de chaux basique, et lui donner la formule suivante :

$$3MgO, + PhO^5 + 3(3CaO, + PhO^5).$$

Un minéral découvert depuis peu en Russie, et auquel on a donné le nom de *leuchtenbergite*, se rencontre comme la talcapatite dans le chlorite schisteux. Il a un aspect nacré, il est mou comme le spath gypseux, clivable, et ses lamelles sont translucides.

Résultats de l'analyse :

Silice.	34,23
Alumine.	16,31
Oxyde de fer.	3,33
Magnésie.	35,36
Chaux.	1,75
Eau.	8,68
	99,66

M. Rammelsberg en a déduit la formule :

$$3MgO,2SiO^3 + \left.\begin{matrix} CaO \\ MgO \end{matrix}\right\} \begin{matrix} Al^2O^3 \\ Fe^2O^3 \end{matrix} + 3HO.$$

143. — Analyse de quelques minéraux russes; par M. HERMANN (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIII, p. 87).

L'yttérotantalite de miask, en Sibérie, d'une densité 5,398, d'un brun mat, à cassure conchoïde, a pour composition :

Acide tantalique. . . .	61,33
Yttria	19,74
Oxyde de fer	7,23
Oxyde de manganèse. .	1,00
Chaux	2,08
Oxyde d'urane	5,64
Zircone. . . . . . . } Oxyde de cérium. . . Oxyde de lanthane. . Oxyde de titane. . . Acide wolframique. .	1,50
Perte.	1,66
	100,18

M. Hermann déduit de ces nombres la formule :

$$\left.\begin{matrix} 3YO \\ 3FeO \\ 3UO \\ 3CaO \end{matrix}\right\} TaO^3.$$

L'analyse de la *monazite* de miask, d'une densité non déterminée, a fourni les résultats suivants :

Acide phosphorique . . .	28,05
Oxyde de cérium.	40,12
Oxyde de lanthane. . . .	27,41
Chaux.	1,46
Magnésie.	0,80
Oxyde de zinc	1,75
Oxyde de manganèse. . } Oxyde de fer.	traces
	99,59

De là la formule $4Ce^2O^3$, $5PhO^5$, $6LnO$.

Ces résultats diffèrent notablement de ceux obtenus par MM. Kersten et Shepard, qui ont analysé l'un la monazite de miask, l'autre la monazite de Connecticut. C'est ainsi que M. Kersten prétendait avoir trouvé plus de 17 p. $\frac{0}{0}$ de thorine, tandis que M. Hermann n'en a pas trouvé de traces; mais ce dernier a trouvé une plus forte proportion d'oxyde de cérium et de lanthane.

M. Hermann a analysé deux nouveaux minerais de la Sibérie. L'un, appelé *arseniksinter*, d'un vert pâle, amorphe, d'une densité variable entre 2,50 et 3,00, se rencontre dans les mines de Nertschinsk. Sa composition est :

Oxyde de fer. . . .	36,41
Acide arsénique. . .	48,05
Eau.	15,54
	100,00

De là la formule $10Fe^2O^3$, $9AsO^5$, $36HO$.

L'autre minerai, appelé *turgite*, d'un brun rouge, à cassure conchoïde, d'une densité qui varie de 3,54 à 3,74, a pour composition :

Oxyde de fer. . . .	85,34
Eau.	5,31
Oxyde de cuivre. . } Oxyde de plomb. . }	1,85
Silice.	7,50
	100,00

De là la formule $2Fe^2O^3 + HO$.

Enfin, l'analyse de deux minerais de *zinc siliceux* a donné les résultats suivants :

Oxyde de zinc . . .	62,85. . . .	65,66
Acide silicique . . .	25,38. . . .	25,96
Eau	9,07. . . .	8,38
Oxyde de plomb . .	2,70. . . .	0,00
	100,00	100,00

De là, pour ces deux espèces, la formule $3ZnO$, $SiO^3 + 2HO$.

144. — Analyses de quelques substances minérales ; par MM. MARIGNAC et DESCLOIZEAUX (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 427).

Pennine. — Ce minéral, désigné par M. Necker sous le nom d'hydrotalc, et dans quelques collections sous celui de mica triangulaire, a été découvert par M. Frobel.

Sa forme primitive est un rhomboèdre aigu, d'un vert noir sur les faces, jouissant, au plus haut degré, du dichroïsme ; dans le sens du grand axe, la lumière transmise est d'un beau vert émeraude, tandis qu'elle est brune ou rouge hyacinthe perpendiculairement à cet axe.

La pesanteur spécifique a varié, sur plusieurs échantillons, de 2,653 à 2,659.

La formule qui représente le plus exactement la composition de la pennine, est

$$2\,(Al^2O^3,\ MgO) + 5\,(SiO^3,\ 2MgO,\ 2HO).$$

Chlorite hexagonale. — A côté de la pennine, MM. Marignac et Descloizeaux rangent un minéral qui porte ordinairement le nom de talc, et que les Allemands désignent plus particulièrement sous le nom de chlorite ; MM. Marignac et Descloizeaux ajoutent l'épithète hexagonale pour éviter toute confusion avec les matières granuleuses vertes, confondues sous le nom de chlorite écailleuse.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Chlorite d'Ala.		Chlorite de Sibérie.		Moyenne.	Oxygène.
Silice.	30,01	30,01	30,27	30,16	30,11	14,47
Alumine	19,11	24,48	19,89	23,53	19,45	9,08
Oxyde ferrique	4,81		4,42		4,61	1,41
Magnésie	33,15	33,06	33,13	33,73	33,27	12,88
Eau.	12,52	12,45	12,54	12,58	12,52	11,13
	99,60	100,00	100,25	100,00	99,96	

Le rapport de l'oxygène contenu dans les différents principes paraît conduire à la formule :

$$6\,(SiO^3,\ Al^2O^3) + 12\,(SiO^3,\ MgO,\ HO) + 3MgO + HO.$$

Si l'on compare les analyses de la chlorite hexagonale et de la pennine aux nombreuses analyses de ripidolithe exécutées par M. Kobell, on trouve le rapprochement suivant :

Ripidolithe	$2Al^3Mg + 3Si^3Mg^2aq^2$
Chlorite	$2Al^3Mg + 4Si^3Mg^2aq^2$
Pennine	$2Al^3Mg + 5Si^3Mg^2aq^2$

La proportion d'oxyde de fer est très-variable, mais elle entre en remplacement de l'alumine ou de la magnésie, suivant qu'il est à l'état d'oxyde ferreux ou ferrique.

Talc. — Le talc lamelleux de Chamouny n'ayant éprouvé, après une calcination prolongée, qu'une perte d'eau très-faible, MM. Marignac et Descloizeaux ont cru convenable d'en faire l'analyse.

Ils ont obtenu les proportions suivantes :

	1re analyse.	2e analyse.	Oxygène.		Rapport.
Silice	62,58. . . .	62,41. . . .	32,42. . . .		9
Magnésie . . .	35,40. . . .	35,49. . . .	13,74	14,21	4
Oxyde ferreux .	1,98. . . .	2,06. . . .	0,47		
Eau	0,04. . . .	0,04			

La composition de ce talc peut ainsi être représentée par $3SiO^3 + 4MgO$.

145. — Analyses de quelques minéraux (*Annalen v. Poggendorf*, t. LXI, p. 377).

Plusieurs chimistes avaient déjà entrepris l'analyse du mica lithinifère de Zinnewald, mais chacun était arrivé à des résultats différents. C'est ce qui engagea M. Lohmeyer à répéter l'analyse de ce minéral d'une densité de 2,93 ; il lui a trouvé la composition suivante :

Acide silicique.	42,97
Alumine.	20,59
Oxyde de fer.	14,18
Oxyde de manganèse. . .	0,83
Potasse.	10,02
Lithine.	1,60
Soude.	1,41
Fluor.	6,35
Chlore.	0,21
Perte.	0,22
	98,38

De ces nombres il a déduit la formule complexe : $\left.\begin{matrix}K\\Li\\Na\end{matrix}\right\}F + \left\{\begin{matrix}Al^2O^3\\Fe^2O^3\\Mn^2O^3\end{matrix}\right\}SiO^3.$

M. Chodnew a analysé le mica vert foncé du Vésuve (densité non déterminée) ; et il est arrivé aux résultats suivants :

Acide silicique.	40,91
Alumine.	17,79
Oxyde de fer.	11,02
Magnésie.	19,04
Chaux.	0,30
Potasse.	9,96
	99,02

M. Chodnew a tiré de ces nombres la formule :

$$\left.\begin{matrix}3KO\\3MgO\\3FeO\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}Al^2O^3\\SiO^3 + Fe^2O^3\end{matrix}\right\}SiO^3.$$

L'albite rouge, décrit par Nordenskiold et découvert à Kimitto en Finlande, a été analysé par M. Chodnew, qui l'a trouvé composé de :

Acide carbonique. . .	63,80
Alumine.	21,31
Chaux.	0,47
Potasse.	1,98
Soude.	12,04
	99,60

De là, la formule : $NaO\,SiO^3 + Al^2O^3\,2SiO^3$.

Analyse de l'albite du Saint-Gothardt ; par M. Brooks (la densité du minerai n'a pas été indiquée).

Acide silicique. . . .	67,39
Alumine.	19,24
Chaux.	0,31
Magnésie.	0,61
Potasse.	6,77
Soude.	6,23
	100,55

Analyse de l'albite de Suarum; par M. SCHEIDTHAUER.

Moyenne de quatre analyses :

Acide silicique. . . .	66,11
Alumine.	18,96
Oxyde de fer.	3,72
Magnésie.	0,16
Soude.	9,24
Potasse.	0,57
	99,10

M. C. Schmidt a analysé la *saccharite*, minerai qui doit son nom à son aspect saccharin. Desséché à 100 degrés, ce minéral a pour densité 2,659 ; il est composé de :

Acide silicique. . . .	60,23
Alumine.	24,01
Oxyde de fer.	1,30
Oxyde de nickel.. . .	0,40
Chaux.	5,80
Magnésie.	0,57
Potasse.	0,05
Soude.	7,56
	99,92

De là, la formule : $\left.\begin{matrix}3CaO\\3NaO\end{matrix}\right\}$ $2SiO^3 + 3Al^2O^3, 2SiO^3$.

Ce même chimiste a aussi analysé la *pimélite* de Silésie, d'un vert pomme, à cassure conchoïde, d'une densité de 1,458, après avoir été calciné.

Acide silicique. . .	54,63
Oxyde de fer.. . .	1,13
Alumine.	0,30
Chaux.	0,16
Magnésie.	5,89
Oxyde de nickel. .	32,66
Eau.	5,23
	100,00

De là, la formule : $2\left(\begin{matrix}MgO\\NiO\end{matrix}\right\}SiO^3\left.\right) + HO$

146. — Analyse de l'eau d'un puits artésien à Cambray; par M. Tordeux (*Journ. de chim. médicale*, 2e série, p. 486).

Cette eau a fourni pour 3 litres un quart, 298 centimètres cubes d'un mélange gazeux qui offre une constitution particulière. M. Tordeux assure y avoir reconnu les proportions suivantes :

Gaz acide carbonique. .	210,0
— oxygène.	5,5
— oxyde de carbone. .	27,6
— azote.	55,2
	298,3

Un kilogramme de cette eau laisse un résidu de 0,608 gram. qui offre la composition suivante :

1° Chlorure de calcium. . . .	0,011
2° Chlorure de magnésium. .	0,007
3° Chlorure de potassium. . .	0,010
4° Chlorure de sodium. . . .	0,069
5° Protocarbonate de fer. . .	0,065
6° Carbonate de magnésie. . .	0,047
7° Carbonate de chaux. . . .	0,311
8° Matière indéterminée. . .	0,008
9° Sable.	0,003
10° Acide silicique	0,0089
11° Chaux de 0,0005 d'oxalate.	0,0003
12° Magnésie.	0,0008
13° Matière charbonneuse . .	0,006
14° Matière charbonneuse . .	0,003
15° Perte ou différence	0,058
	0,6080

147. — Analyse de l'eau minérale naturelle des sources d'Évaux (Creuse); par M. Ossian Henry (*Travail approuvé par l'Académie royale de Médecine*, séance du 2 avril 1844).

Tableau de la composition chimique de l'eau minérale des diverses sources d'Évaux, prise au sortir des sources, et établie pour 1000 grammes de liquide.

SUBSTANCES MINÉRALISANTES.	SOURCE César.	SOURCE petit-cornet, source sulfureuse.	SOURCE nouvelle.	SOURCE du milieu.	SOURCE, douche, vapeur.	SOURCE de l'escalier.	SOURCE de la mare ou bain carré.
Azote avec un peu d'oxygène.	indéterminé.	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
SUBSTANCES FIXES.	gram.	gram.	gram.	gram.	gram.	gram.	gram.
Sulfate de soude (supposé anhydre).	0,71700	0,70790	1,185	1,013	0,744	0,960	0,925
Sulfate de potasse (*id.*).	0,00500	0,00500					
Chlorure de sodium.	0,16740	0,17620	0,267	0,258	0,160	0,250	0,238
Chlorure de potassium.	0,00600	0,00860					
Silicate de soude (bisilicate).	0,11700	0,13000	0,191	0,146	0,120	0,134	0,192
Hydrosulfate de soude.	indices.	0,00789	indices.	indices.	indices.	indices.	indices.
Bicarbonate de soude (anhydre).	0,05000	0,05500	0,040	0,031	0,017	0,060	0,080
Bicarbonates de chaux.	0,15200	0,25800	0,162	0,220	0,361	0,270	0,141
Bicarbonates de magnésie.	0,04500	0,10200					
Bicarbonates de strontiane.	0,00400	0,00350					
Bicarbonates de fer et de manganèse, évalué	0,00050	0,00050	traces.	traces.	traces.	traces.	traces.
Silicate de lithine ?.	0,00130	0,00110	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
Phosphate soluble.	traces.	traces.	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
Sulfate de chaux.	0,02000	0,02000	0,108	0,122	0,320	0,150	0,213
Silice (silicate d'alumine)	0,07000	0,06400					
Matière organique azotée.	sensible.	sensible.	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*
Bromure et iodure alcalins ?.	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*	*id.*

148. — Eau minérale du Crol; par M. Poumarède (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. V, p. 132).

Sulfate ferreux.	0,540
— ferrique.	0,285
— manganeux. . . .	0,330
— de magnésie. . . .	0,300
— d'alumine.	0,070
Matière organique azotée.	0,010
Eau.	996,460
	1000,000

149. — Sur les sources salines de Friedrichshall; par M. Creuzburg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 182).

Les eaux de Friedrichshall existent près de Cobourg, dans le duché de Saxe-Meiningen. Elles sont très-riches en sulfate de soude et en sulfate de magnésie, ce qui les fait rechercher pour les usages médicaux. Elles ont beaucoup d'analogie avec les eaux de Pullna; leur densité est 1,022 à + 12 degrés.

Une livre de ces eaux laisse, après l'évaporation, un résidu de 217 $\frac{1}{2}$ grains de résidu fixe, dont la composition est :

Sulfate de soude.	65,956
Sulfate de magnésie. . . .	35,522
Chlorure de magnésium. .	37,634
Chlorure de sodium. . . .	69,899
Chlorure de potassium. . .	0,861
Chlorure de manganèse. .	0,041
Chlorure d'aluminium. . .	0,637
Sulfate de chaux.	1,859
Carbonate de chaux. . . .	2,470
Carbonate de magnésie. .	0,745
Iodure de sodium.	0,161
Bromure de magnésium. .	traces.
Carbonate de magnésie. .	0,023

Silice.	0,652
Matières organiques. . . .	1,066
	247,526.

150. — Analyse des eaux de Lauchstaedt; par M. MARCHAND (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 463).

Les eaux minérales de Lauchstaedt, d'une densité de 1,00184 à + 10,5 degrés, ont été trouvées contenir en 7717 grammes:

Sulfate de soude.	1,614
Sulfate de potasse.	0,158
Carbonate de protoxyde de fer.	0,128
Chlorure de magnésium. . . .	0,230
Carbonate de magnésie.	0,148
Carbonate de chaux.	0,057
Sulfate de magnésie.	0,984
Sulfate de chaux.	2,518
Alumine.	0,068
Silice.	0,132
Protoxyde de manganèse. . . .	traces.
Acide crénique.	traces.
Acide phosphorique.	traces.
Sable.	0,010
Acide carbonique (libre).. . .	2,145
	8,492

151. — Composition des eaux des sources salines de Lunebourg; par M. HINÜBER (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 62).

D'après les analyses de M. Hinüber, 1000 parties d'eau des sources salines de Lunebourg, laissent 254,277 parties de résidu fixe, se composant de :

Chlorure de sodium.	246,648
Sulfate de chaux..	3,406

Sulfate de magnésie.	2,455
Chlorure de magnésium. . . .	1,271
Sulfate de potasse.	0,381
Carbonate de chaux.	0,072
Carbonate de protoxyde de fer.	0,015
Silice.	0,029
Bromure..	traces.
Silicate de magnésie.	traces.
Bitume.	traces.
	254,277.

152. — Analyse d'une eau alcaline de Nancy; par M. Braconnot (*Journal de chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 483).

Cette eau, qui ramène au bleu le papier de tournesol, présente la composition suivante :

Pour un litre d'eau :

Sulfate de soude.	0,159
Carbonate de soude. . .	0,132
Chlorure de sodium. . .	0,047
Carbonate de chaux. . .	0,070
Magnésie.	0,018
Silice.	0,013
Potasse et fer.	traces
	0,439

153. — Analyse de l'eau des mines de Pary (Anglesea); par M. James Napier (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. 24, p. 365).

M. James Napier a fait l'analyse de l'eau qui coule dans les mines de Pary (Anglesea).

4,523 litres (un gallon) de cette eau recueillie après un temps de sécheresse et d'une densité de 1,055 ont donné un résidu solide pesant 322,4 grammes, se composant de :

Peroxyde de fer.	109,3
Oxyde de cuivre.	5,2

Acide sulfurique.	197,6
Acide chlorhydrique. . . .	2,4
Terres indéterminées. . . .	7,9
	322,4

Dans cette eau, le fer se trouve à l'état de sulfate de peroxyde, aussi se rend-on facilement compte de la dépense énorme de fer nécessaire pour précipiter la petite quantité de cuivre que contiennent les eaux de la mine, puisque, d'après les expériences de M. Napier, le cuivre ne se précipite qu'autant que les sels de peroxyde de fer sont ramenés à l'état de sels de protoxyde.

154. — Analyse de l'eau minérale acidule de Sail-sous-Couzau (Loire); par M. O. Henry (*Rapport fait à l'Académie royale de Médecine*, t. IX, p. 492).

Cette eau contient les principes suivants :

Acide carbonique libre. (Un quart du volume environ.)

Bicarbonate de chaux.	0,589
— de magnésie.	0,311
— de soude (anhydre).	0,527
— de potasse (anhydre). . . .	0,237
— de strontiane.	traces sensibles
— de protoxyde de fer et un peu de manganèse.	0,008
— Lithine.	traces
Sulfate de soude (anhydre).	0,140
— de chaux (anhydre).	0,012
Silicate de soude. . . . . . . / — de chaux et d'alumine }	0,185
Chlorure de sodium. . . . . . / — de potassium. . . . }	0,120
— de magnésium.	0,030
Eau.	997,841
	1000,000

Nota. Ces résultats, obtenus sur une échelle de 10 à 12 bou-

teilles d'eau minérale, ont été rapportés par le calcul à un poids de 1000 grammes.

Un fait assez remarquable que présente la composition de l'eau de Sail-sous-Couzau, fait d'ailleurs peu important pour les propriétés médicales de cette eau, c'est la présence d'une notable quantité de bicarbonate de potasse à côté de celui de soude. L'existence de ce sel a été démontrée par plusieurs épreuves non douteuses. Et de plus, sa préexistence a été reconnue en saturant l'eau intacte au moyen de l'acide acétique, et isolant ultérieurement les acétates de soude et de potasse.

155. — Analyse des eaux minérales de Salzhausen; par M. Liebig (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. XLVIII, p. 28).

10,000 parties d'eau minérale de Salzhausen, d'une densité de 1,00938 à 15 degrés, sont composées de

1. *Matières fixes :*

Chlorure de sodium.	94,33
Chlorure de calcium.	0,87
Chlorure de magnésium. . . .	8,00
Sulfate de chaux.	8,03
Carbonate de chaux.	5,67
Carbonate de fer.	0,16
Silice.	0,11
Bromure de sodium.	0,00334
Chlorure de lithium. .	
Phosphate d'alumine .	
Acide crénique.	traces
Acide apocrénique . .	
Matière organique . .	

2. *Matières volatiles :*

Acide carbonique libre. . . .	2,71
	119,88334

136. — Analyse de l'eau minérale de Soultz-les-Bains; par M. E. Kopp (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 875).

L'eau de Soultz-les-Bains est claire, transparente, non gazeuze, d'une saveur saline, légèrement alcaline; elle ramène lentement au bleu le papier de tournesol rougi, et ne forme point de dépôt par son exposition à l'air; concentrée, elle laisse peu à peu déposer une poudre blanche, formée principalement de carbonate de chaux et de magnésie; évaporée plus fortement, elle donne un précipité de sulfate de chaux, et finalement une abondante cristallisation de sel marin, dans laquelle on distingue de petits cristaux brillants de sulfate de soude. Sa densité à 10° = 1,0034; sa température est de 12°,5.

Un litre de l'eau de Soultz-les-Bains renferme :

Acide carbonique libre . . .	0,036
Bicarbonate de chaux. . . .	0,431
Sulfate de chaux	0,278
Sulfate de soude	0,267
Sulfate de magnésie.	0,200
Chlorure de sodium	3,189
Bromure de potassium . . .	0,009
Iodure de potassium	0,004
Silice	0,004
Traces d'acide phosphorique, d'oxyde de fer et de matières organiques.	
	4,418

L'analyse des gaz recueillis à la source a fourni sur 100 volumes; acide carbonique 3, azote 97.

157. — Analyse des eaux minérales de Tarasp et de Fideris en Suisse; par M. Casselmann (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 111).

Eaux de Tarasp, densité 1,0124 à + 8 degrés.

100 parties d'eau ont donné :

	1re analyse	2e	3e
Protoxyde de fer . . .	0,0141	0,0177	0,0134
Chaux	0,9144	0,9038	0,8992
Magnésie	0,3525	0,3401	0,2857
Potasse	0,2218	0,2634	0,1641
Soude	5,0686	5,1351	5,0513
Acide carbonique. . . .	7,3680	7,4010	6,9548
Acide sulfurique	1,4345	1,4332	1,3338
Acide chlorhydrique . .	2,4849	2,4577	2,2796
Protoxyde de manganèse, Acide iodhydrique. . , Acide bromhydrique ., Acide silicique . . . . ., Matières organiques. .	Traces.		

Eaux de Fideris.

1000 parties d'eau ont donné :

Protoxyde de fer . . .	0,0050
Protoxyde de manganèse	0,0030
Chaux.	0,3878
Magnésie.	0,0438
Potasse	0,0402
Soude.	0,4216
Acide carbonique . . .	3,3832
Acide sulfurique.	0,0468
Acide chlorhydrique. .	0,0021
Silice	Traces.

158. — Rapport sur une découverte d'eau sulfureuse faite rue de Vendôme, à Paris; par M. O. Henry (*Bulletin de l'Académie royale de Médecine*, t. X, p. 152).

M. O. Henry a constaté la nature sulfureuse d'une eau dont la source existe, dans une propriété particulière, rue de Vendôme, à Paris. L'acide hydrosulfurique, dont la présence avait été reconnue déjà par plusieurs chimistes, se dissipe avec une extrême facilité, et à cause sans doute de cette évaporation facile, il s'est offert en proportion très-variable aux différents chimistes qui se sont occupés de sa détermination.

M. Henry a résumé dans ces termes l'examen qu'il a fait de l'eau sulfureuse de la rue de Vendôme : « Cette eau, transportée dans des flacons bouchés à l'émeri et *complétement remplis*, avait, au bout de *deux heures* seulement, perdu près des deux tiers du *principe sulfureux* constaté à la source.

Cette eau était, après la séparation d'un léger dépôt argileux, grisâtre, acide au papier de tournesol; elle avait une certaine limpidité. Son odeur et sa saveur étaient *sulfureuses*, mais peu franches, et rappelant celles que présentent les eaux croupies. L'eau renfermait beaucoup de matière organique, reconnue par divers moyens analytiques, inutiles à détailler.

Soumise à la distillation, elle laissait dégager, avec de l'acide carbonique, une certiane quantité d'acide hydrosulfurique mêlé d'ammoniaque. 1000 grammes de cette eau fournirent un résidu jaunâtre, salin, du poids de 2,38, composé de beaucoup de sulfate calcaire, de sulfates de soude et de magnésie, de chlorures à base de sodium et de magnésium, de matière organique, de soufre, d'un sel ammoniacal et de carbonates terreux.

Enfin, en traitant l'eau qui nous occupe par l'acide chlorhydrique, et l'évaporant jusqu'à siccité, on reconnaissait dans le résidu, au moyen de la potasse pure, une *quantité considérable d'ammoniaque*.

159. — Sur l'existence du nitrate de soude dans les eaux de Brunnenthal, près de Munich, par M. Vogel (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 242).

M. Vogel signale la présence du nitrate de soude dans les eaux de

Brunnenthal, comme un fait d'autant plus remarquable, que ce sel n'avait pas encore été trouvé dans les eaux de nos contrées.

Il est à regretter que la proportion du nitrate de soude, dans les eaux de Brunnenthal, n'ait pas été déterminée.

160. — Composition du limon du Nil; par M. J.-L. Lassaigne (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 787).

Le limon, examiné par M. Lassaigne, avait l'aspect et la couleur jaune brunâtre d'une terre fine argilo-ferrugineuse. Il happait très-légèrement à la langue, et avait un toucher doux et un peu savonneux. Desséché à 100 degrés, il perdit 8 pour 100 de son poids. Sa densité, prise dans de l'alcool pur à 0,811, et rapporté ensuite à la densité de l'eau distillée, a été trouvée de 2,85.

Il renfermait en 100 parties, après dessiccation à 100 degrés :

Silice.	42,50
Alumine.	24,25
Peroxyde de fer.	13,65
Carbonate de chaux.	3,85
Carbonate de magnésie.	1,20
Magnésie.	1,05
Acide ulmique et matière organique azotée. . .	2,80
Eau.	10,70
	100,00

M. Lassaigne fait remarquer que cette analyse s'accorde assez exactement avec la composition d'un silicate d'alumine ($AlSi^2$). La proportion d'eau qui existe dans ce limon desséché à +100 degrés serait en partie unie au silicate et en partie au peroxyde de fer.

161. — Dépôt terreux abandonné par les eaux de la Marne, durant l'inondation de mars 1844; par M. Lassaigne (*Journal de chim. médicale*, 2e série, t. X, p. 423).

Ce dépôt, d'apparence sableuse, a été recueilli, quelques jours après le retrait des eaux, sur l'herbe d'une prairie, à une

distance de 24 mètres du lit de la Marne. Il formait à la surface du sol une couche de 2 centimètres et demi. Sa densité, à + 15 degrés, égalait 2,538.

Il offrait la composition suivante :

Sable siliceux pur		33,30
Carbonate de chaux		37,96
Carbonate de magnésie		0,33
Argile ferrugineuse	Silice	16,61
	Alumine	5,97
	Peroxyde de fer	0,80
Acide ulmique et matière organique soluble dans l'ammoniaque		0,50
Détritus organique insoluble		0,33
Eau		4,20

162. — Analyse des cendres vitrioliques de Forges-les-Eaux (Seine-Inférieure); par MM. Girardin et Bidard (*Annales de chim. et de phys.*, t. IX, p. 252).

On exploite aux environs de Forges-les-Eaux, pour la fabrication de la couperose, un lignite noir alumineux et pyriteux qui existe à la superficie du sol en couches plus ou moins épaisses.

Ce lignite, après avoir été lessivé, est ordinairement mélangé avec un quart de son poids de cendres de tourbe; il fournit ainsi un engrais que MM. Girardin et Bidard ont soumis à l'analyse.

100 parties perdent 24 pour 100 d'eau.

100 parties desséchées contiennent :

Matières solubles.	Humus. Sulfate ferreux et ferrique	4,53
Matières insolubles.	Sable fin	38,92
	Humus insoluble	49,83
	Sulfure de fer. Oxyde ferrique	6,72
		100,00

La proportion d'azote est de 2,72 pour 100.

Le titre de cet engrais, rapporté à la table dressée par MM. Boussingault et Payen, s'exprime par 680,0, et son équivalent par 14,70. D'où il résulte que 14,70 kilog. de cet engrais agissent, sous le rapport de l'azote, comme 100 kilog. de fumier normal.

CHIMIE ORGANIQUE.

---

163. — Recherches sur les types chimiques ; par M. Aug. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 426).

M. Cahours s'est proposé d'établir, dans ce travail, les rapports qui existent entre les transformations nombreuses que peut subir l'acide salicylique. Il est arrivé à le considérer comme un de ces produits organiques essentiels qui ont été définis par M. Dumas, sous le nom de types chimiques, et dans lesquels les propriétés fondamentales résistent à des changements prononcés dans la nature des molécules.

L'acide salicylique, malgré les propriétés curieuses que possède son éther de jouer le rôle d'acide et de se combiner directement aux bases, doit être considéré comme un acide monoatomique.

L'acide salicylique, le salicylate de potasse et l'éther salicylique sont modifiés de la même façon par le brome et le chlore. Ces différents composés perdent de la même façon 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène, qui peuvent se remplacer par un même nombre de molécules de chlore ou de brome.

L'acide salicylique et les salicylates éprouvent un même mode de décomposition par la chaleur : il se produit de l'acide carbonique et de l'hydrate de phényle :

$$C^{14}H^{6}O^{6} = C^{12}H^{6}O^{2} + 2CO^{2}$$

Acide salicylique. Hydrate de phényle.

L'éther salicylique du méthylène donne l'éther phénique du méthylène :

$$C^{14}H^{5}O^{5}, C^{2}H^{3}O = C^{12}H^{5}O, C^{2}H^{3}O + 2CO^{2}.$$

Lorsqu'on part des molécules suivantes :

$$C^{14}H^{3}Br^{2}O^{5}, HO \ldots C^{14}H^{3}Br^{2}O^{5}, KO \ldots C^{14}H^{3}Cl^{2}O^{5}, HO,$$

on arrive, par l'action de la chaleur, à en éliminer de l'acide carbonique, et l'on retombe sur des produits phéniques dans lesquels la molécule se trouve modifiée de la même façon que la molécule salicylique.

Le composé éthéré qui se représente par $C^{14}H^{3}Br^{2}O^{5}, C^{2}H^{3}O$, retombe, par sa transformation, dans la série de l'acide anisique, et donne la combinaison désignée par M. Cahours, sous le nom de bibromanisole : $C^{12}H^{3}Br^{2}O, C^{2}H^{3}O$.

On sait que M. Cahours a déjà signalé les rapports les plus intéressants entre la série anisique et la série salicylique. Il termine son travail en indiquant les circonstances dans lesquelles l'indigo se transforme en acide salicylique. Cette conversion s'opère sous l'influence de la potasse solide, à une température supérieure à $+300$ degrés. Si l'on ne prolonge pas l'action suffisamment, on n'obtient que de l'acide anthranilique ; si l'on chauffe trop, l'indigo est détruit.

La formule de l'indigo peut se représenter très-bien par $C^{14}H^{5}O^{3} + C^{2}Az$, formule qui en marque les rapports avec les produits benzoïques.

On comprend ce qu'il y a de précieux dans de semblables rapprochements pour rattacher à quelques vues simples les produits si nombreux et si variés de la chimie organique. M. Cahours est déjà parvenu à en établir plusieurs avec un succès remarquable.

164. — De l'oxydation des substances organiques par l'acide iodique, et de l'influence des petites quantités sur les réactions chimiques; par M. Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 726).

La morphine exerce une réduction caractéristique sur l'acide iodique et met l'iode en liberté. Serullas, qui découvrit cette réaction,

crut que la médecine légale y trouverait un utile moyen de déceler la morphine. Mais, plus tard, MM. Simon et Langonné ont reconnu que l'acide iodique pouvait être décomposé par la plupart des matières azotées : ainsi, l'urine fraîche, la salive, la liqueur provenant de l'ébullition sur un lambeau d'estomac, la fibrine, l'albumine, le gluten, le caséum et la levure séparent l'iode de l'acide iodique et détruisent ce dernier. MM. Laroque et Thibierge, qui ont repris ces expériences d'un point de vue médico-légal, ont eu lieu d'y ajouter de nouvelles remarques ; ils ont reconnu que l'acide iodique n'est réduit, dans les circonstances précédentes, qu'autant qu'il est cristallisé ou dissous dans une petite quantité d'eau. MM. Laroque et Thibierge ont encore vu que l'acide iodique, en solution affaiblie, pouvait être réduit par les matières neutres azotées, si l'on ajoutait un second acide, par exemple l'acide acétique cristallisable, l'acide sulfurique, ou bien les acides citrique, tartrique et oxalique employés à l'état solide.

Un troisième acide pourrait encore, suivant MM. Laroque et Thibierge, empêcher l'action exercée par les acides précédents. Dans cette dernière catégorie se trouveraient les hydracides, ainsi que les acides nitrique, benzoïque et borique, dont la présence arrêterait l'influence des acides acétique, citrique et tartrique. Si l'on ajoute à ces expériences quelques combinaisons de l'acide iodique avec les alcalis végétaux, constituant de véritables iodates, décrits par Serullas, on se trouve avoir parcouru les rapports de l'acide iodique avec les substances organiques.

M. Millon s'est proposé, dans ce travail, de tracer d'une manière générale l'action oxygénante que l'acide iodique exerce sur les principes d'origine végétale ou animale. Comme cette oxydation se trouve très-souvent dérangée, et, pour ainsi dire, paralysée par la présence d'une quantité minime d'acide prussique, l'auteur a pris occasion de ces phénomènes, se produisant ici avec une parfaite netteté, pour caractériser certaines influences sur lesquelles il a déjà eu lieu d'insister plusieurs fois, c'est-à-dire l'action chimique des petites quantités. Le fait se présente ici dans les conditions les plus favorables, et on peut y suivre très-bien cette marche particulière de l'affinité. Aussi l'auteur a-t-il l'espoir d'être parvenu, dans plusieurs cas, à rattacher l'action des petites quantités aux phénomènes chimiques les plus réguliers.

M. Millon s'est borné à indiquer les résultats les plus généraux

de la combustion des éléments organiques effectuée à l'aide de l'acide iodique. Cette exposition sommaire aura pour but de faciliter l'application de l'acide iodique à l'étude particulière des métamorphoses organiques. Chacune de celles-ci prendra sans doute des développements étendus, car l'acide iodique n'est pas moins varié dans ses effets que les acides nitrique ou sulfurique, la potasse, le chlore, en un mot, que tous les réactifs chimiques doués d'une grande énergie; mais, une pareille œuvre demandera, comme tous les travaux exécutés à l'aide des réactifs précédents, un temps très-long et un concours nombreux.

Nous exposerons d'abord l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide iodique. C'est un véritable type d'action dans lequel se dessinent avec sensibilité les influences les plus intéressantes que subit la combustion iodique; ainsi ce Mémoire comprendra :

1° L'oxydation de l'acide oxalique par l'acide iodique;

2° Les caractères généraux de la combustion des principes organiques par le même acide;

3° La discussion des phénomènes chimiques qui ont pour point de départ de petites quantités de matières et qui influencent néanmoins des masses considérables.

§ Ier. — *De l'oxydation de l'acide oxalique par l'acide iodique.*

Les deux acides doivent être dissous dans l'eau; la quantité du dissolvant ne fait pas varier l'action d'une manière sensible, pourvu que la dissolution soit complète de part et d'autre. Une expérience fut faite comparativement sur deux mélanges contenant chacun 1 gramme d'acide oxalique et 8 grammes d'acide iodique, en employant, d'un côté, 10 grammes, et de l'autre, 100 grammes d'eau; l'action fut exactement la même, et durant 24 heures, les deux opérations marchèrent d'une manière parallèle.

Pour faire comprendre comment deux opérations peuvent ainsi être suivies et comparées d'une manière régulière, il faut dire que le produit constant et unique de la combustion de l'acide oxalique par l'acide iodique consiste en acide carbonique et en iode, comme l'indique l'équation suivante :

$$5C^2O^3, 3HO + IO^5 = 5C^2O^4 + I + 3HO.$$

L'iode se dépose dans la dissolution qu'il commence par colorer, et dans laquelle il maintient constamment la teinte qu'il communique

à l'eau. L'acide carbonique se dégage et peut très-bien se recueillir et se mesurer à l'aide d'éprouvettes graduées, disposées dans un appareil semblable à celui qu'employa Lavoisier quand il analysa l'air par le mercure.

La combustion de 1 gramme d'acide oxalique par 2 grammes d'acide iodique exige de 4 à 5 jours pour être complète ; mais comme cette petite quantité fournit un volume très-considérable d'acide carbonique, l'action peut être suivie et appréciée d'heure en heure par la quantité de gaz qui se produit.

La proportion relative d'acide iodique n'exerce pas d'influence notable, pourvu que sa quantité suffise à la combustion complète de l'acide oxalique; mais il n'en est pas de même des influences de chaleur, de lumière et de contact.

Lorsqu'on agit par une température de + 18 à + 22 degrés, l'iode réduit n'apparaît qu'au bout de 3 ou 4 heures, et la combustion de 1 gramme d'acide oxalique exige 4 ou 5 jours pour être complète. Mais si l'on apporte quelque variation dans la température, aussitôt l'oxydation de l'acide oxalique en reçoit une modification profonde. Ainsi, à + 10 degrés, il ne s'était encore produit aucune action sensible après 24 heures de contact, tandis qu'à + 60 degrés, l'oxydation est si rapide qu'elle fait disparaître en quelques minutes 1 gramme d'acide oxalique.

Quant à l'action de la lumière, elle se fait sentir si vivement que le mélange d'acide oxalique et d'acide iodique fournit une sorte de photomètre qui se met en rapport avec les moindres variations des rayons lumineux.

Comme la rapidité ou le ralentissement de la réaction se traduit par un volume d'acide carbonique qui se trouve toujours mesuré dans l'appareil indiqué plus haut, on peut, en employant deux appareils jumeaux, noter facilement la part qu'il faut faire à la lumière.

Ainsi, en maintenant deux appareils à des températures égales et en les disposant de manière que l'un reçoit l'action directe du soleil, tandis que l'autre en est abrité par du papier noir et des enveloppes métalliques, on voit le premier se colorer par l'iode en quelques minutes, se dégager bientôt de l'acide carbonique, et, après 3 heures, en fournir jusqu'à 40 centimères cubes, tandis que du côté opposé, l'iode apparaît à peine et ne s'accompagne d'aucun dégagement gazeux. Dans une autre expérience, deux appareils semblables, réglés depuis plusieurs heures, à la lumière diffuse, par une tempé-

rature de + 19 degrés, ont été séparés; l'un a été exposé aux rayons solaires, l'autre a été maintenu à la lumière diffuse; la température fut maintenue au même degré des deux côtés. L'appareil exposé au soleil produisit 72 centimètres cubes d'acide carbonique, tandis que l'autre n'en produisit que 6. Cette expérience avait été faite de neuf à onze heures; la même expérience faite de onze à une heure, donna une différence plus grande encore; d'un côté, la quantité de gaz fut égale à 73 centimètres cubes, tandis qu'à la lumière diffuse, elle ne fut que de 4 centimètres cubes.

A la température de + 10 degrés, la lumière solaire suffit pour donner à la réaction une énergie égale à celle qu'on n'obtient à la lumière diffuse qu'avec une température de + 25 degrés. Il semble ainsi facile de réaliser des conditions dans lesquelles l'oxydation de l'acide oxalique serait assez indépendante de la température et devrait être rapportée surtout à la lumière.

Une étude plus suivie des rapports de la lumière avec la réaction ne pouvait se faire sans entrer dans un ordre de connaissances spéciales qui s'éloignent de la chimie proprement dite. M. Millon s'est contenté d'indiquer les phénomènes principaux, afin qu'ils puissent, au besoin, prêter leur secours aux recherches photométriques. On comprend l'intérêt que présente, sous ce point de vue, une réaction chimique qui traduit sa relation avec la lumière par un dégagement gazeux. A l'aide de l'appareil indiqué, le gaz se trouve mesuré en même temps qu'il se produit. Comme la coloration que l'iode communique au mélange des deux acides impressionnés par la lumière pouvait soulever quelques difficultés, M. Millon a cherché si d'autres réactions chimiques ne pourraient pas présenter, comme l'oxydation de l'acide oxalique, l'avantage de fournir, sous l'influence des rayons lumineux, des gaz mesurables. Après quelques essais, il a trouvé que l'eau oxygénée pouvait satisfaire à ces indications.

Il suffit, pour la rendre propre à cet usage, de dissoudre du bioxyde de barium dans l'acide chlorhydrique très-dilué, jusqu'à ce que celui-ci renferme trois ou quatre volumes d'oxygène. Il est inutile de séparer le chlorure de barium qui se forme en même temps dans la liqueur. L'eau oxygénée, ainsi obtenue, ne dégage pas une seule bulle de gaz, si le tube qui la contient est recouvert d'une enveloppe noire; tandis qu'un même tube, exposé à la lumière diffuse, donne naissance à un dégagement rapide d'oxygène que la lumière solaire directe accélère encore beaucoup.

L'action de la mousse de platine sur la dissolution d'acide iodique et d'acide oxalique continue, dans un autre sens, les analogies qui viennent de s'offrir avec l'eau oxygénée. A une température où les deux acides n'agissent pas l'un sur l'autre, la mousse de platine provoque un dégagement presque immédiat d'acide carbonique. Lorsque deux mélanges sont disposés simultanément et arrivent à dégager l'un et l'autre la même quantité de gaz dans un même temps, si l'on ajoute d'un côté de la mousse de platine, la production d'acide carbonique y devient vingt-cinq à trente fois plus forte. Il se fait, d'une part, de 2 à 3 centimètres cubes de gaz, tandis que, de l'autre, il s'en développe de 60 à 90. La mousse de platine rend l'action initiale soixante fois plus rapide.

L'auteur a cherché quelle pouvait être l'influence des surfaces dans cette action manifestement catalytique, et a remplacé la mousse de platine par des feuilles de ce métal; il a introduit jusqu'à deux et trois feuilles très-minces, offrant chacune 84 centimètres carrés de surface, mais le dégagement d'acide carbonique ne fut pas sensiblement accru. Les feuilles se recouvrent d'une grande quantité de bulles qui s'étalent à leur surface; mais l'acide carbonique ne se dégage pas en plus grande abondance. La quantité de mousse de platine employée exerce une influence sensible sur la quantité de gaz, mais celle-ci n'est pourtant pas proportionnelle au poids. En employant, d'une part, 5 grammes, et, de l'autre, 10 grammes de mousse de platine, l'action a dû se représenter par 3 d'un côté et par 4 de l'autre.

Le charbon de bois exerce une accélération très-sensible sur l'oxydation de l'acide oxalique. Cette accélération est très-vive au début; mais elle se ralentit bientôt et augmente seulement du double la quantité d'acide carbonique qui se produit sous l'influence de son contact.

Le phénomène catalytique qui se produit ici sous l'influence de la mousse de platine offre un intérêt extrême, en ce qu'il s'accomplit au sein de l'eau. L'étude spéciale faite par MM. Reiset et Millon, des actions de cette nature, les portait à croire que la mousse de platine était surtout un corps de contact pour les opérations de la voie sèche. L'eau oxygénée offrait bien un cas particulier; mais on pouvait considérer jusqu'ici sa décomposition par la mousse de platine comme un fait exceptionnel. Lorsque la combustion de l'acide oxalique dissous par l'acide iodique en dissolution est provoquée ou accélérée à l'aide de la mousse de platine, on comprend quelle nou-

velle extension peuvent encore recevoir les phénomènes chimiques dus au contact.

Il reste à parler d'une influence toute particulière exercée par l'acide prussique sur l'oxydation de l'acide oxalique. Il suffit de quelques millièmes d'acide prussique pour arrêter complétement la combustion de l'acide oxalique par l'acide iodique. On chauffe vainement le mélange des deux acides de + 60 à 80 degrés, température à laquelle l'acide carbonique se dégage du mélange avec une véritable effervescence ; l'acide prussique enraie l'action. 20 grammes d'acide iodique dissous dans une petite quantité d'eau, et 10 grammes d'acide oxalique ont été mélangés dans un petit ballon avec 50 grammes d'eau ; il a suffi d'y ajouter dix gouttes d'acide prussique, contenant au plus 15 pour 100 d'acide anhydre, pour arrêter entièrement la réaction pendant quinze jours. Au bout de ce temps, néanmoins, l'influence de l'acide hydrocyanique fut épuisée, et l'iode apparut.

Cette influence de l'acide prussique se manifeste dans le plus grand nombre des combustions organiques effectuées par l'acide iodique ; elle montre avec quelle puissance peuvent intervenir, dans les réactions chimiques, des substances indifférentes en apparence par leur nature et leur proportion. M. Millon a dû s'attacher à analyser une action aussi étrange afin de la rapporter, comme il s'était déjà efforcé de le faire dans plusieurs cas analogues, aux effets ordinaires de l'affinité. Voici ce que l'analyse du phénomène a permis de reconnaître. L'oxydation de l'acide oxalique par l'acide iodique se compose de deux actions bien distinctes : 1° l'oxydation par l'acide iodique seul, c'est l'action initiale ; 2° l'oxydation par l'acide iodique, avec le concours de l'iode. La première de ces actions est infiniment petite, et se produit même en présence de l'acide prussique ; la seconde est, au contraire, très-active, mais elle ne peut se développer au contact de l'acide prussique, et cela se conçoit : ce dernier fait disparaître, en effet, l'iode qui tend à se produire à la suite de la première action ; il se forme du cyanure d'iode et de l'acide hydriodique, et M. Millon a pu constater, non sans quelque surprise, que l'acide iodique ne se décomposait plus, en présence de l'acide hydriodique et du cyanure d'iode.

Il était facile de prévoir que l'acide carbonique se produirait plus abondamment aux dépens de l'acide oxalique, lorsqu'on commencerait la réduction de l'acide iodique en précipitant un peu d'iode

par quelques gouttes d'acide hydriodique. C'est en effet ce que l'expérience a réalisé.

Dans deux expériences comparatives, cette précipitation de l'iode au sein du mélange a donné, dans les huit premières heures de la combustion, deux fois et demie plus de gaz.

§ II. — *Caractères généraux de la combustion des principes organiques par l'acide iodique.*

L'oxydation des substances organiques par l'acide iodique ne peut être tentée avec succès qu'autant qu'elles sont solubles dans l'eau. Ainsi, il faut éliminer les corps gras, les résines et les essences. Les substances se partagent en trois classes bien distinctes :

1° Celles qui s'oxydent à la manière de l'acide oxalique, c'est-à-dire avec lenteur, et dans la combustion desquelles on reconnaît l'influence bien tranchée de l'acide iodique, agissant seul, ou bien de l'acide iodique agissant avec le concours de l'iode. Dans cette classe se rangent, à côté de l'acide oxalique, les acides formique, tartrique, méconique, citrique, lactique et mucique; là se retrouvent l'amidon, la dextrine, le sucre de canne, le sucre de raisin, le sucre de lait, la salicine, la gomme; là se placent encore l'huile essentielle de pomme de terre et l'hydrure de benzoïle. Ce dernier composé se transforme en acide benzoïque. La combustion de la substance organique reçoit de l'acide prussique la même influence que la combustion de l'acide oxalique. Il suffit d'une très-petite quantité d'acide pour suspendre l'oxydation, même à une température de + 100 degrés, maintenue durant plusieurs heures.

L'oxydation des substances organiques qui appartiennent à cette classe est sensiblement influencée par la présence du platine ou bien par l'intervention de la lumière. Si l'on excepte l'huile de pomme de terre et l'hydrure de benzoïle, il se produit, dans toutes ces combustions, de l'acide carbonique, et le plus souvent, la combustion est complète. Ainsi, le sucre de canne est si bien brûlé à 100 degrés, que l'acide carbonique que l'on recueille représente rigoureusement le carbone du sucre : cette expérience fournit, avec un peu de soin, toute la précision d'une analyse organique. Avec la salicine, le sucre de lait, les acides tartrique et citrique, la combustion ne paraît pas se faire d'une manière aussi profonde, à moins qu'on

n'emploie un grand excès d'acide iodique en solution très-concentrée.

Il faut ajouter encore que dans cette première classe la combustion ne s'effectue jamais qu'avec une extrême lenteur, même avec une température de + 100 degrés qui n'a jamais été dépassée dans toutes ces expériences. Citons ici quelques exemples : il ne faut pas moins de vingt-quatre à vingt-cinq heures d'une action non interrompue et maintenue à + 100 degrés pour retirer de 1 gramme de sucre de canne tout l'acide carbonique qu'il peut produire, même en employant un excès d'acide iodique. L'acide citrique et le sucre de lait s'oxydent encore avec plus de lenteur; le sucre de raisin purifié apporte une résistance extrême à l'oxydation. On peut arriver par là à des distinctions intéressantes; ainsi, tandis que le sucre mou des diabétiques se brûle très-rapidement, le sucre dur et cristallisé, sécrété par les mêmes malades, s'entame à peine.

2° Il convient de ranger dans une seconde classe les substances organiques qui s'oxydent malgré la présence de l'acide prussique. C'est à cette catégorie qu'appartiennent l'albumine, la fibrine, le gluten. Là se trouvent encore l'acétone, l'acide gallique, le tanin, la créosote et la morphine. Avec ces quatre dernières substances, la combustion est si rapide, que l'on comprend qu'elle ne puisse être arrêtée par la présence de l'acide prussique. Avec l'acétone il se forme un produit huileux tout particulier, dont la naissance ne s'accompagne pas d'un dégagement d'iode; là encore l'acide prussique ne peut être d'aucune efficacité. C'est dans cette classe particulière que se présenteront d'abord les métamorphoses les plus curieuses à étudier. M. Millon a déjà tenté sur ce point quelques recherches qui lui font espérer la découverte de produits très-dignes d'intérêt.

Il est nécessaire dans toutes ces réactions d'épuiser l'effet oxydant de l'acide iodique; on doit pour cela l'employer en excès; pour séparer ensuite la partie excédante, on ajoute de l'acide hydriodique tant qu'il se forme un dépôt d'iode. Les deux acides de l'iode se décomposent mutuellement, et la liqueur ne retient plus que le produit de nouvelle formation mélangé à l'iode que l'on sépare en filtrant et en chauffant ensuite quelques instants à + 100 degrés.

La manière dont l'albumine et le gluten réduisent l'acide iodique diffère sensiblement de la réduction exercée par la morphine; mais il n'en est plus de même quand il s'agit du tanin ou de l'acide gallique, et l'on peut dire que la réaction de trois substances à sa-

voir : le tanin, l'acide gallique et la morphine, se confond ici par l'aspect. Si l'on suit le rapprochement plus loin, on se rappelle que la coloration produite par la morphine sur les persels de fer est assez voisine de celle qui est obtenue avec de petites quantités d'acide gallique ou de tanin ; ces trois principes peuvent en outre être dissous par l'alcool, bien qu'en proportion variable. Une dernière réaction caractéristique est fournie par la morphine, et pouvait la distinguer ; on sait que cet alcali se colore fortement en rouge par l'acide nitrique ; mais le tanin et l'acide gallique présentent encore une coloration analogue.

3° Dans la troisième classe se placent les substances solubles qui ne sont pas attaquées par l'acide iodique ; les acides camphorique, acétique et butyrique, ainsi que l'urée, sont dans ce cas : l'acide acétique contenait dans tous les échantillons examinés une petite quantité de matière étrangère, destructible par l'acide iodique. Il en était de même de l'acide butyrique qui avait été fourni par M. Pelouze. La gélatine et le corps hyaloïde de l'œil ne s'oxydent pas non plus à + 100 degrés par le contact prolongé de l'acide iodique. Ce n'est pas sans étonnement que l'on voit ces deux substances séparées de l'albumine et de la fibrine. On doit remarquer néanmoins que tandis que l'albumine et la fibrine doivent se modifier dans l'économie par un acte de combustion physiologique, la gélatine et le corps hyaloïde sont disposés de manière à y résister et à s'établir dans une sorte de permanence. Quant à l'urée, bien que son carbone et son hydrogène puissent se brûler dans quelques réactions énergiques, il est évident qu'elle a supporté l'effort de l'oxydation exercée par nos organes ; on peut en dire autant des acides butyrique et acétique.

En résumé, il est constant que les substances organiques se brûlent par l'acide iodique avec lenteur, mais à peu près complétement comme par une oxydation vitale. Les produits de sécrétion de l'économie, les produits brûlés, ainsi que les produits stables de nos organes, échappent au contraire à la combustion iodique. Sans attacher une importance particulière aux modifications que l'acide prussique exerce également sur les phénomènes de la vie et sur la force oxydante de l'acide iodique, il ne faut pas repousser ce parallélisme qui s'établit de lui-même. M. Millon termine en faisant remarquer que les cyanures rouge et jaune de fer et de potassium n'apportent aucun obstacle aux combustions iodiques. On sait que

ces deux sels sont également supportés à dose considérable par l'économie animale.

§ III. — *De l'influence des petites quantités sur les actions chimiques.*

Depuis que les règles simples de l'affinité tracent la marche des phénomènes chimiques, on s'est habitué à suivre l'action réciproque des masses qui offrent entre elles une certaine relation de poids ou de volume. C'est bien certainement entre des quantités constantes et d'un rapport simple, que s'accomplissent les opérations les plus saillantes de la chimie. On comprend que les regards se soient fixés tout d'abord sur les faits de cette nature ; et l'on peut dire aujourd'hui que la détermination exacte des équivalents, bien qu'elle reçoive chaque jour des perfectionnements nouveaux, constitue l'œuvre la plus imposante de la statique chimique.

Toutefois, à côté de l'action réciproque des quantités équivalentes, il est facile de distinguer d'autres actions dans lesquelles la masse infiniment grande subit la loi de quantités infiniment petites. Lorsqu'une influence de cet ordre s'exerce sur un fait considérable, les esprits s'attachent sans peine à la solution du problème qui s'y trouve caché ; c'est ainsi que la combustion incandescente des substances organiques, qui commence par une étincelle, et se propage ensuite incessamment, a été bientôt réduite, par l'analyse chimique, à un fait des plus élémentaires. Mais si le phénomène s'accomplit sur une échelle moins étendue, s'il se cache derrière la réaction plus apparente des masses, l'analyse est moins prompte à y pénétrer, et l'explication se fait désirer davantage.

Aujourd'hui les actions chimiques qui relèvent manifestement de quantités très-petites sont peut-être innombrables, mais on se contente, pour ainsi dire, de les signaler. Le soin scrupuleux qu'on apporte à décrire la succession des actions chimiques ordinaires, disparaît incomplétement. Une bulle d'oxygène provoque-t-elle la fermentation dans le jus exprimé du raisin ? Quelques gouttes de créosote préviennent-elles la putréfaction rapide qui va s'emparer des substances animales? On serait tenté de croire que cela suffit. La chimie ne paraît plus s'inquiéter du lien chimique de ces phénomènes et de leur dépendance manifeste. Elle s'arrête là comme en face du virus qui infecte l'économie, comme en face du médicament dont quelques milligrammes agissent sur la maladie et la modifient salutairement.

Est-il donc impossible de faire pénétrer aussi l'analyse dans cette succession de phénomènes obscurs et délicats sans doute, mais d'une nature chimique incontestable? M. Millon ne le pense pas. La transformation lente et successive de l'oxamide en oxalate d'ammoniaque, au contact de quelques millièmes d'un acide énergique, a fourni depuis longtemps un exemple encourageant. On y voit le premier terme de la réaction engendrer régulièrement tous les autres, et propager avec simplicité la conversion complète. M. Millon a cherché, dans plusieurs travaux, à saisir les actions de cette nature, à en distinguer toutes les phases; convaincu qn'on pouvait toujours les rattacher, par une analyse suffisante du phénomène, aux règles les plus simples de l'affinité. Ainsi, la conversion du chlorate de potasse en iodate par l'iode qui déplace le chlore, non plus à l'aide de la voie sèche, comme l'a fait M. Woehler, mais en présence même de l'eau, et à la faveur de quelques gouttes d'un acide énergique; la production de l'éther nitrique, en prévenant, par un peu d'urée, la formation de l'acide nitreux; l'influence de ce dernier acide sur l'oxydation des métaux par l'acide nitrique; l'action oxydante de l'acide iodique suspendue par quelques gouttes d'acide prussique; ce sont là autant d'exemples qui prouvent l'influence des petites quantités. Malgré la marche assez singulière de ces réactions, elles s'expliquent, elles s'enchaînent, elles se rattachent aux opérations normales de l'affinité. Un fait d'un ordre entièrement nouveau, montre que les petites quantités exercent leur influence dans les directions les plus variées. M. Millon a reconnu qu'il existe bien certainement deux oxydes de mercure de même composition, mais de propriétés distinctes. Ces deux oxydes, l'un rouge, l'autre jaune, donnent naissance à deux séries très-étendues d'oxydochlorures isomères entre eux, et d'où l'on dégage facilement l'un ou l'autre oxyde. Dans l'une de ces deux séries, on peut, à volonté, produire un oxydochlorure noir qui correspond à l'oxyde rouge, ou bien un oxydochlorure rouge de même composition qui correspond à l'oxyde jaune. Ces deux oxydochlorures, très-différents, s'obtiennent avec les mêmes réactifs employés dans la même proportion. Le mélange simple des réactifs produit constamment l'oxydochlorure rouge; mais ajoute-t-on une petite quantité d'oxydochlorure noir au mélange qui doit réagir, c'est l'oxydochlorure noir qui se forme à la place du rouge.

Cette marche particulière des phénomènes chimiques est tout à

fait digne de fixer l'attention. Il faut considérer que les réactions ne s'exécutent pas seulement entre des masses équivalentes, mais qu'elles subissent encore la loi des petites quantités. Une petite quantité pousse à l'action des masses énormes, ou bien les condamne à l'inertie. Il faut donc s'attacher à découvrir par quelle liaison chimique on prévient le développement énergique d'affinités secondaires, dès qu'on s'oppose à la réaction initiale. Il faut suivre pas à pas une action petite, mais réitérée, qui transforme et soumet, avec le temps, une masse infinie. En se familiarisant d'abord avec ces réactions, dans des circonstances simples, où les termes, peu nombreux et bien définis, permettent d'attribuer à chaque réactif la part qui lui revient, on arrivera sans doute à découvrir, pour les métamorphoses les plus obscures, l'enchaînement qui se perd aujourd'hui dans la complexité des phénomènes organiques.

165. — Sur le grillage des corps organiques; par M. REICHENBACH (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 1).

Le grillage consiste, comme on sait, dans l'application de la chaleur au contact de l'air. C'est un procédé auquel M. Reichenbach se propose de soumettre un grand nombre de substances organiques.

Le pain, le malt, le sucre, le café, les fruits, la viande, etc., noircissent, par un grillage plus ou moins prolongé, et prennent une saveur amère. Cette saveur est, selon M. Reichenbach, due à une substance particulière à laquelle l'auteur donne le nom d'*assamar* (de *assare,* griller, et *amarum,* amer). Pour obtenir cette substance, on réduit en poudre le pain, les fruits, etc., grillés, et on traite la poudre par l'alcool. La liqueur alcoolique est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse; le résidu est repris par l'éther qui enlève un peu de matière grasse. La liqueur présente alors une réaction acide; on la traite par un lait de chaux, de manière à lui faire perdre son acidité. Le résidu est de nouveau repris par l'alcool qui, après l'évaporation, donne l'assamar sous forme solide.

L'assamar est jaune, transparent, présentant l'aspect du succin. Il est doué d'une faible odeur et d'une saveur franchement amère. Il attire fortement l'humidité de l'air ; il est, par conséquent, très-soluble dans l'eau. Il se dissout lentement dans l'alcool froid de 0,83 ; il est beaucoup plus soluble dans l'alcool bouillant. Il est insoluble dans l'éther.

L'auteur n'a pas encore fait l'analyse de ce corps ; il se borne à signaler, dans son travail, un grand nombre de réactions particulières qui distinguent l'assamar.

166. — Sur le tétrasulfure d'ammonium; par M. FRITZSCHE (*Institut*. 3 juillet 1844, p. 229).

Dans une liqueur où a cristallisé le pentasulfure d'ammonium découvert par M. Fritzsche, on fait passer alternativement du gaz ammoniac et du gaz sulfhydrique. On maintient la liqueur à une basse température, et il se forme un magma cristallin d'un jaune de soufre qui constitue le tétrasulfure d'ammonium. Mais en chauffant doucement ce magma au bain-marie, il se redissout et donne par le refroidissement de gros cristaux translucides, tant qu'ils ne sont pas retirés de leurs eaux mères. Ils s'altèrent rapidement à l'air, rougissent et prennent ensuite l'aspect du soufre finement pulvérisé.

Ils ont pour formule : AzH^3, HS, S^3.

Les solutions concentrées de tétrasulfure d'ammonium, pour employer l'expression de M. Fritzsche, se conservent ; mais étendues, elles se troublent et donnent un dépôt de soufre même à l'abri du contact de l'air. Le soufre se dépose sous forme de gouttelettes molles qui caractérisent un état particulier du soufre, et passent assez vite à l'état cristallin.

L'alcool dissout le tétrasulfure d'ammonium : l'accès de l'air provoque dans cette dissolution un dépôt cristallin de soufre pur. Lorsque cette décomposition s'opère, il se produit une combinaison d'odeur aromatique que M. Fritzsche se contente de signaler.

167. — Préparation du cyanogène; par M. KEMP (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 63).

M. Kemp prépare le cyanogène en chauffant, dans une cornue de verre, un mélange intime de 6 parties de cyanoferrure de potassium parfaitement sec, et de 9 parties de perchlorure de mercure. Le cyanogène se dégage, en même temps qu'il passe du mercure à la distillation. Il reste dans la cornue une masse de couleur foncée, qui n'est autre chose qu'un mélange de chlorure de potassium et de cyanure de fer.

168. — Préparation du paracyanogène; par M. Spencer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 478).

On fait arriver, jusqu'à saturation, un courant de chlore dans une dissolution de cyanure de potassium. Pendant cette opération, la température de la liqueur peut s'élever jusqu'à 87 degrés; il se forme un précipité qui se ramasse lentement, pendant que la liqueur surnageante se colore en rouge écarlate. Ce précipité est recueilli sur un filtre et lavé. C'est le paracyanogène; il ne diffère de celui obtenu par la voie sèche, qu'en ce qu'il est un peu plus soluble dans l'eau. Dans ce mode de préparation, le brome et l'iode peuvent être substitués au chlore.

169. — Note sur quelques cyanures métalliques; par M. Balard (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 909).

Quand on traite l'oxyde de cuivre par l'acide cyanhydrique, ou qu'on précipite un sel de cuivre par une dissolution de cyanure de potassium, il y a formation d'un précipité jaune que l'on croyait être un cyanure d'une constitution correspondante à celle du bioxyde.

M. Balard a constaté que dans cette réaction, il y avait élimination de cyanogène en proportions variables, et que, suivant certaines circonstances non déterminées, on obtenait tantôt du protocyanure blanc, tantôt le cyanure jaune, dont la constitution est intermédiaire entre celle du protocyanure et celle d'un cyanure correspondant au bioxyde. Celui-ci reste à découvrir.

Ce composé jaune de cyanogène et de cuivre est susceptible de se dissoudre aisément dans le cyanure de potassium; mais cette dissolution s'effectue avec une nouvelle élimination de cyanogène, et l'on obtient ainsi un cyanure double anhydre, de cyanure de potassium et de protocyanure de cuivre réunis équivalent à équivalent.

Ce cyanure double s'obtient aussi directement quand on dissout à chaud du protocyanure de cuivre dans du cyanure de potassium.

Ce composé présente une ressemblance très-grande avec le cyanure double que l'on obtient sous la forme de belles lames cristal-

lines, en dissolvant du cyanure d'argent dans une dissolution chaude de cyanure de potassium.

Le cyanure de nickel peut aussi se combiner avec le cyanure de potassium : ce composé est jaune et contient 1 équivalent d'eau.

Le précipité que forment les dissolutions de cyanures alcalins dans les sels de manganèse, ne se dissout pas sensiblement dans le cyanure de potassium en excès, et les recherches de M. Balard pour obtenir un composé de manganèse analogue au prussiate jaune, ont été jusqu'ici infructueuses ; mais si l'on expose ce précipité à l'air, il se colore et se dissout alors abondamment dans le cyanure de potassium, et donne lieu par le refroidissement ou l'évaporation de la liqueur à de longues aiguilles cristallines, qui présentent avec le prussiate rouge de potasse une analogie parfaite d'apparence et de nature.

Ce composé, qui établit ainsi entre le manganèse et le fer un lien de plus, est beaucoup moins stable que le composé analogue du fer; il se décompose dans l'eau et même dans l'alcool; la solution de cyanure de potassium est son véritable dissolvant.

Sa dissolution, versée dans les sels métalliques, donne lieu à des précipités qui se décomposent aussi fort aisément, et qui présentent des teintes diverses. Parmi ces teintes, M. Balard signale celle d'un bleu de cobalt qu'il produit dans les sels de protoxyde de fer, et la teinte rose que possède le précipité formé dans les sels de zinc ou de cadmium.

170.—Cyanures métalliques: protocyanure d'or; par M. Carty (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. 24, p. 515).

M. Carty est parvenu à préparer le protocyanure d'or AuCy, en décomposant le protochlorure d'or par une solution de cyanure de potassium. Il se forme d'abord une matière jaune, abondante, qui se dissout facilement dans un excès de cyanure. Cette dissolution, parfaitement limpide, traitée par l'acide hydrochlorique en excès et portée à l'ébullition, donne un précipité pulvérulent de protocyanure d'or AuCy, d'un jaune éclatant.

Ce cyanure est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther ; les acides hydrochlorique et nitrique concentrés et bouillants ne lui font subir aucune altération ; il en est de même d'une dissolution de chlore. L'eau régale et une solution de potasse caustique ne l'attaquent que

très-lentement, l'acide sulfurique bouillant le décompose en mettant l'or en liberté.

Le protocyanure d'or se dissout à chaud dans l'ammoniaque, et donne, par le refroidissement, un sel cristallin qui paraît être une combinaison du cyanure avec l'ammoniaque.

Le tricyanure d'or $AuCy^3$, correspondant au perchlorure, est décomposé par l'acide hydrochlorique bouillant : 2 équivalents de cyanogène éliminé, en présence de l'eau, forment sans doute des composés ammoniacaux, tandis que le protocyanure d'or AuCy se dépose peu à peu en poudre jaune.

Dans un travail sur les cyanures métalliques, et leurs combinaisons avec le cyanure de potassium (*Philosophical Magazine*, 3e série, volume 25, page 56), MM. Glassford et Napier ont eu l'occasion de se procurer le protocyanure d'or, et ils sont arrivés de leur côté aux résultats obtenus par M. Carty.

Le cyanure de potassium dissout facilement le protocyanure d'or, et l'on obtient un cyanure double qui rend aujourd'hui d'importants services à l'industrie de la dorure par les procédés galvaniques.

Ce sel, auquel MM. Glassford et Napier assignent la formule $AuCy + KCy + HO$, cristallise en petits octaèdres susceptibles de se grouper en masses étoilées que l'on croirait alors formées de longs prismes irréguliers.

Ces cristaux, parfaitement incolores, possèdent un goût métallique, se dissolvent dans une partie d'eau bouillante et 4 parties d'eau froide. L'alcool n'en dissout qu'une très-petite quantité, soit à froid, soit à chaud.

A la température ordinaire, les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique sont d'abord sans action sur le double cyanure d'or et de potassium ; mais vient-on à prolonger le contact des acides, ou à élever la température de la liqueur jusqu'à l'ébullition, le sel est alors décomposé et le protocyanure d'or se précipite ; souvent la solution nitrique le donne en petits cristaux brillants.

Le *cyanure d'or et de potassium* s'obtient facilement en dissolvant le protocyanure d'or ou l'oxyde d'or hydraté dans le cyanure de potassium, soit encore en traitant le perchlorure d'or par le cyanure alcalin jusqu'à ce que la solution devienne incolore.

Enfin MM. Glassford et Napier recommandent la méthode suivante, qui permet d'obtenir facilement, en peu d'heures, une rande quantité de ce sel.

Dans une solution aqueuse de cyanure de potassium (1) chauffée avec soin de + 25 à 40 degrés, on fait plonger deux lames d'or en communication avec les pôles d'une petite batterie galvanique de deux ou trois couples. Dès que le courant est établi, l'or du pôle positif se dissout peu à peu dans le cyanure alcalin; au pôle négatif, on remarque un faible dégagement gazeux, et il ne se dépose d'abord qu'une très-petite quantité d'or en poussière cristalline; après quelques heures, en même temps que la solution se sature, le dépôt métallique augmente jusqu'à ce qu'enfin son poids devienne égal à celui de l'or dissous au pôle positif. La liqueur, filtrée et évaporée, donne alors une abondante cristallisation du cyanure double, parfaitement pur.

Quelques heures suffisent pour dissoudre ainsi 15 gr. d'or (2), et pour se procurer environ 30 gr. du sel double.

MM. Glassford et Napier ont entrepris l'étude de quelques-unes des combinaisons auxquelles le cyanure d'argent peut donner naissance (*Philosophical Magazine*, 3e série, volume 25, page 66).

Le cyanure d'argent forme, avec le cyanure de potassium, un cyanure double qui cristallise le plus ordinairement en lames hexagonales. Cependant il arrive que ces cristaux se trouvent mélangés de prismes rhomboïdaux parfaitement distincts; la proportion de ces cristaux paraît varier avec les différentes conditions de l'évaporation.

Les auteurs pensent que ces deux formes cristallines correspondent à des états particuliers du cyanure double de potassium et d'argent.

Le sel en lames hexagonales est anhydre : AgCy + KCy; tandis que le sel en prismes rhomboïdaux est hydraté AgCy + KCy + HO. Cet équivalent d'eau ne peut être chassé par la chaleur sans décomposer le sel. Ces deux espèces de cristaux possèdent des propriétés identiques, ils se dissolvent dans 8 parties d'eau froide et dans un poids égal d'eau bouillante. Leur saveur, d'abord douce, devient désagréable et amère. La lumière agit avec rapidité sur les cristaux du cyanure double d'argent et de potassium; aussi les auteurs pensent-ils que ce sel pourrait convenir mieux que tout autre pour les expériences photographiques.

(1) Une partie de cyanure dans 3 ou 4 parties d'eau distillée.

(2) Le poids du cyanure de potassium doit être environ six fois celui de l'or à dissoudre.

L'affinité du cyanogène pour l'argent en présence du cyanure de potassium est telle que tous les sels d'argent, excepté le sulfure, sont facilement transformés en cyanure double par l'action du cyanure de potassium.

Ainsi, le cyanate d'argent, traité par le cyanure de potassium, donne du cyanate de potasse et du cyanure double d'argent et de potassium. On obtient des résultats analogues en agissant avec le cyanure de potassium sur l'oxyde d'argent, le carbonate d'argent, et le chlorure d'argent lui-même :

$$AgCl + 2KCy = \underline{AgCy + KCy} + KCl.$$

MM. Glassford et Napier n'ont jamais réussi à préparer le sel double qui, d'après M. Liebig, serait formé de cyanure de potassium et de chlorure d'argent.

171. — Sur le cyanure double d'or et de potassium; par M. Jewreinov. (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 242).

L'auteur remarque qu'il se dépose souvent sur les objets qu'on dore par la voie galvanique, un cyanure double de potassium et d'or, déjà indiqué par M. Himly et qui a pour formule : KCy + AuCy. Ce sel double a une très-grande tendance à cristalliser.

172. — Sur l'acide prussique médicinal; par M. Thaulow (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 234).

La préparation de l'acide prussique médicinal a été depuis quelque temps l'objet d'études particulières : tous les chimistes qui se sont occupés de ce sujet sont d'accord pour substituer l'acide sulfurique affaibli à l'acide concentré, M. Thaulow se range à cet avis et conseille l'emploi des proportions suivantes :

Eau.	120 grammes
Acide sulfurique concentré.	8
Cyanoferrure jaune.	4

La cornue qui contient ce mélange, est chauffée sur un bain de chlorure de calcium dont on porte la température de + 125 degrés à + 130 degrés : lorsque ce degré est atteint on l'y maintient pendant quinze ou vingt minutes. Le produit de la distillation est étendu

d'une quantité d'eau telle que le tout pèse 100 grammes. L'acide prussique ainsi préparé ne contient jamais plus de 1,5 pour 100 d'acide anhydre.

M. Thaulow a reconnu l'influence de petites quantités d'acides déjà signalée par plusieurs chimistes. Il suffit de quelques traces d'un acide minéral ou organique pour fixer les éléments de l'acide prussique qui se conserve ainsi très-bien. Une petite quantité d'ammoniaque agit d'une manière tout opposée et provoque la destruction de l'acide hydrocyaniqne.

M. Thaulow fait remarquer que la coloration de certains ferrocyanures paraît due à l'eau de combinaison.

173. — Action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure de potassium; par M. G. Fownes (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. 24, p. 21).

Quand on chauffe dans une cornue spacieuse du ferrocyanure de potassium finement pulvérisé avec huit ou dix fois son poids d'acide sulfurique concentré, la masse pâteuse obtenue d'abord par l'action de l'acide sur le sel, entre peu à peu en dissolution et il se fait un dégagement abondant d'un gaz auquel M. Fownes a reconnu toutes les propriétés de l'oxyde de carbone pur.

Il se produit beaucoup de chaleur au moment où l'on verse l'acide sulfurique sur le ferrocyanure, et l'odeur de l'acide hydrocyanique devient très-prononcée pendant quelques instants; mais elle disparaît dès que le gaz commence à se dégager, et l'on remarque ensuite pendant tout le reste de l'expérience la formation d'une petite quantité d'acide formique.

En continuant à chauffer après que le dégagement d'oxyde de carbone a cessé, il se produit de l'acide sulfureux et l'on voit en même temps nager au sein de la liqueur bouillante une quantité de petits cristaux blancs brillants dont le nombre augmente rapidement; bientôt ils forment un dépôt abondant dans le fond du vase.

On décante l'acide dès que la masse est refroidie, et les cristaux lavés une ou deux fois seulement à l'eau froide sont desséchés dans le vide.

Ces cristaux en belles petites tables à six pans sont transparents, et rappellent l'aspect du thionurate d'ammoniaque. Ils peuvent être

chauffés jusqu'à + 150 degrés sans éprouver aucune altération; à une chaleur rouge ils se décomposent lentement en laissant de l'oxyde de fer rouge et du sulfate de potasse. Ce sel est insoluble dans l'eau froide; cependant par un contact prolongé avec ce liquide, il éprouve une décomposition lente. Les cristaux deviennent rouges assez rapidement; un peu d'acide sulfurique libre empêche cette altération.

Dans l'eau bouillante, la décomposition a lieu immédiatement. Les alcalis séparent de l'oxyde de fer qui conserve la forme des cristaux, et l'on trouve que la liqueur filtrée contient beaucoup d'acide sulfurique.

Avec l'aide de la chaleur le carbonate de potasse dégage de l'ammoniaque du nouveau sel; dans ce cas l'oxyde de fer reste en solution et communique à l'alcali une couleur rouge foncée. Cependant il se précipite dès qu'on ajoute assez d'eau.

L'analyse de ces cristaux a conduit M. Fownes à les considérer comme une sorte d'alun de fer anhydre, il leur donne la formule :

$$2(Fe^2O^3 3SO^3) + \begin{matrix} KO, SO^3 \\ AzH^4O, SO^3 \end{matrix}$$

Il est facile de se rendre compte du mode de décomposition du ferrocyanure sous l'influence de l'acide sulfurique. 1 équivalent de ferrocyanure de potassium et 9 équivalents d'eau, $C^2AzFe + 2(C^2AzK) + 9HO$, renferment les éléments de 6 équivalents d'oxyde de carbone $= 6CO$; de 3 équivalents d'ammoniaque $= 3AzH^3$; de 2 équivalents de potasse $= 2KO$; et de 1 équivalent de protoxyde fer $= FeO$. Après le dégagement de l'oxyde de carbone, dès que la température s'élève, le fer se peroxyde aux dépens d'une portion de l'acide sulfurique, l'alun de fer se forme graduellement et la liqueur retient en solution les sulfates de potasse et d'ammoniaque, en excès.

En résumé M. Fownes a fait connaître une réaction intéressante qui permet aux chimistes de préparer en abondance et avec facilité de l'oxyde de carbone parfaitement pur.

174. — Notices chimiques de M. F. Schœnbein (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 130).

En plongeant dans une solution aqueuse de cyanoferride de potassium un fil, ou mieux encore de la limaille de fer bien décapé,

M. Schœnbein est parvenu à transformer le cyanoferride de potassium en cyanoferrure. Le fer se recouvre promptement d'une couche de bleu de Prusse, et, par un contact suffisamment prolongé, la solution de cyanoferride rouge se décolore presque complétement, et finit par précipiter les sels de protoxyde de fer en blanc et les sels de peroxyde en bleu.

Plongé dans une solution aqueuse de cyanoferride de potassium, le zinc est bientôt recouvert d'une couche pulvérulente d'un blanc sale, qui paraît être un mélange d'oxyde de zinc et de cyanure double de zinc et de potassium.

Le cyanoferride de potassium se trouve alors, comme avec le fer, converti en cyanoferrure.

M. Schœnbein observe que, dans tous les cas, l'intervention de l'air paraît indispensable et qu'il se produit, en outre, une quantité sensible d'ammoniaque que l'on peut dégager en chauffant la liqueur avec de la potasse.

Le cuivre, le mercure, l'argent, le plomb, l'étain, l'antimoine, l'arsenic et le bismuth peuvent transformer le cyanoferride de potassium en cyanoferrure; mais l'action de ces métaux est lente. Le soufre, le phosphore et l'hydrogène à l'état naissant peuvent opérer aussi cette transformation. Enfin l'éther et l'alcool, les acides formique, acétique, tartrique et oxalique, l'urée, la créosote, la cinchonine, la morphine, et beaucoup d'autres substances organiques sont dans le même cas.

Comme le fait remarquer M. Schœnbein, tous les corps qui peuvent convertir le cyanoferride de potassium en cyanoferrure, possèdent aussi la propriété de réduire les sels de peroxyde de fer en sels de protoxyde. Suivant lui, le mercure, l'argent et beaucoup d'autres corps qui, en général, ne passent pas pour capables de désoxyder les sels de fer au maximum, jouiraient cependant de cette propriété.

M. Schœnbein s'est assuré que l'oxygène pouvait, comme le chlore, transformer le cyanoferrure de potassium en cyanoferride rouge par l'élimination d'une quantité déterminée de potassium.

L'oxygène libre n'agit pas, à moins qu'il ne soit à l'état naissant; c'est ainsi que, par un contact suffisamment prolongé, le peroxyde de plomb, le peroxyde de manganèse, et quelques autres corps, cédant facilement leur oxygène, peuvent convertir en cyanoferride rouge une solution de cyanoferrure jaune de potassium. En réagissant sur

2 équivalents de cyanoferrure jaune, 1 équivalent de peroxyde de plomb donne 1 équivalent de cyanoferride rouge, 1 équivalent de potasse et 1 équivalent de protoxyde de plomb.

175. — Sur la formation de l'acide cyanhydrique pendant la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool; par M. J. Dalpiaz (*Journ. de pharm.*, 3e série, mars 1844, p. 239).

L'acide prussique qui se forme dans l'action de l'acide nitrique sur les résines, les essences, le sucre, la gomme, les corps gras, etc., prend aussi naissance dans l'oxydation de l'alcool par l'acide nitrique.

Lorsqu'on empêche la température de s'élever, l'acide prussique ne semble pas se former; mais lorsqu'on abandonne la réaction à son développement énergique, la proportion d'acide hydrocyanique est considérable.

176. — Recherches sur plusieurs combinaisons sulfocyanurées et sur les produits qui en dérivent, par M. Voelckel (*Ann. v. Poggendorf*, t. LVIII, p. 135; t. LXI, p. 149; t. LXI, p. 353; t. LXII, p. 607; t. LXIII, p. 96 et 106). — Zeise. — (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 292). — Gerhardt. — (*Revue scientifique*, t. XVI, p. 487).

La composition du sulfocyanogène, telle qu'elle avait été donnée par M. Liebig, se trouvait, depuis quelques années, fortement mise en doute. Des expériences très-précises de M. Parnell avaient démontré que le sulfocyanogène de M. Liebig ne contient pas seulement du carbone, du soufre et de l'azote, mais qu'il faut compter aussi l'hydrogène et l'oxygène au nombre de ses éléments. Les réactions des alcalis sur le sulfocyanogène faisaient pressentir des complications très-grandes dans les combinaisons de cet ordre. M. Voelckel n'a pas reculé devant les difficultés du sujet. Nous nous attacherons surtout, dans cet article, à donner une analyse du travail considérable qu'il a exécuté. Quelques résultats obtenus par M. Zeise trouveront leur place dans le cours de cette exposition. M. Liebig, provoqué sans doute par les assertions de M. Voelckel, a repris l'étude du mellon et de ses combinaisons : un nouveau mode de préparation du mellon et des analyses nombreuses des mellonures métalliques, ne détruisent pas les résultats de M. Voelckel, contradictoires avec les anciennes indications de M. Liebig. De nouvelles expériences sont encore nécessaires pour faire disparaître les dissidences qui existent

entre M. Liebig et M. Voelckel. L'habileté de ces deux observateurs nous a mis dans l'obligation de reproduire les faits qui sont exposés de part et d'autre. Aussi, placerons-nous, sans autre réflexion, l'analyse du travail de M. Liebig à la suite des recherches de M. Voelckel. M. Gerhardt s'est aussi occupé du même sujet, mais les résultats qu'il annonce, contestés par M. Liebig, sont très-vertement contredits par M. Voelckel ; sur ce dernier point, les chimistes allemands sont dans l'accord le plus parfait. La critique très-détaillée et très-expresse de M. Voelckel nous dispensera de faire l'analyse de la note de M. Gerhardt.

La longueur de cet article rend quelques divisions nécessaires. Les deux points principaux reposent sur un examen très-approfondi de la distillation de l'acide persulfocyanhydrique et du sulfocyanure d'ammonium. Mais quelques faits divers qui se rattachent à certaines combinaisons du cyanogène, au sulfocyanogène, au mellon, aux réactions des sulfocyanures et des persulfocyanures, constituent une autre catégorie à part. Ces derniers résultats, très-variés, ne se rattachent en réalité les uns aux autres qu'en ce qu'on y trouve constamment le soufre et les éléments du cyanogène. Nous allons examiner : 1° les produits divers qui dérivent de l'union des combinaisons sulfureuses et cyanurées ; 2° la distillation de l'acide persulfocyanhydrique ; 3° la distillation du sulfocyanure d'ammonium.

§ I. — *Produits divers qui dérivent de l'union des combinaisons sulfureuses et cyanurées.*

Cyanogène et hydrogène sulfuré. — M. Voelckel a cru devoir rapprocher les unes des autres les combinaisons du cyanogène avec l'hydrogène sulfuré, et deux produits découverts par M. Zeise, dans quelques réactions particulières.

Les combinaisons de l'hydrogène sulfuré avec le cyanogène, avaient déjà fait l'objet d'un travail ancien, exécuté par M. Voelckel, sous la direction de M. Woehler.

Nous rappelons maintenant les résultats anciens et nouveaux.

Il se forme deux combinaisons dans la réaction du cyanogène sur l'hydrogène sulfuré : elles s'obtiennent, par le contact des deux gaz, pourvu qu'ils soient humides ; mais la réaction s'accomplit plus régulièrement lorsqu'on dirige les deux gaz dans l'alcool ou dans l'éther. Si l'hydrogène sulfuré est tenu en excès, il se forme une

combinaison rouge qui a pour formule $C^2Az, 2HS$ (cyanogène bisulfhydrique).

Lorsque le cyanogène domine, au contraire, c'est une combinaison jaune qui prend naissance; elle s'exprime par $2C^2Az, 3HS$ (cyanogène sesquisulfhydrique).

La première de ces combinaisons réagit régulièrement sur les bases et peut remplacer 1 équivalent d'hydrogène sulfuré par 1 équivalent de sulfure métallique; ainsi l'on a la série suivante :

$$C^2Az, HS + HS$$
$$C^2Az, HS + KS$$
$$C^2Az, HS + PbS, \text{etc.}$$

Ces combinaisons sont toutefois très-instables; elles se produisent avec tous les sels métalliques qui sont précipités par l'hydrogène sulfuré et sont insolubles comme les sulfures correspondants.

M. Voelckel admet, dans ces deux combinaisons, l'existence d'un radical qui aurait pour formule C^2AzH, et qui serait à l'état de sulfure; il représente, en vue de cette idée les deux combinaisons précédentes par :

$$C^2AzH, S + HS \text{ (cyanogène bisulfhydrique).}$$
$$2\,(C^2AzH, S) + HS \text{ (cyanogène sesquisulfhydrique).}$$

C'est en continuant la même idée systématique que M. Voelckel rapproche des combinaisons précédentes, deux produits découverts par M. Zeise : ces deux produits seraient des hydrosulfates sulfurés du même radical;

$$1^\circ\ C^2AzH, S^2 + HS.$$
$$2^\circ\ C^2AzH, S^3 + HS.$$

Quel que soit l'arrangement moléculaire des produits découverts par M. Zeise, nous allons en indiquer la préparation et les principales propriétés.

Sulfure de carbone et ammoniaque. — La première des combinaisons de M. Zeise a été obtenue dans l'action de l'ammoniaque sur le sulfure de carbone dissous dans l'alcool.

C'est un corps pesant, oléagineux, qui se décompose assez rapidement.

Si l'on n'envisage que son mode de production, on peut considérer qu'il résulte de la réaction de 2 équivalents de sulfure de

carbone et d'un équivalent d'ammoniaque, qui se combineraient en éliminant un équivalent d'hydrogène sulfuré :

$$C^2S^4 + AzH^3 = C^2S^3, AzH^2 + HS.$$

Ce serait par conséquent un composé qu'on pourrait nommer sulfocarbamide.

Cette combinaison échange, au contact des bases, un équivalent d'hydrogène contre un équivalent métallique.

On a, par conséquent : C^2S^3, AzH, M.
en correspondance de : C^2S^3, AzH, H.

Toutes ces combinaisons sont instables et fournissent des produits de décomposition où se retrouvent des sulfocyanures métalliques.

Eau de chlore et sulfocyanure d'ammonium. — La deuxième combinaison découverte par M. Zeise ne diffère de l'acide persulfocyanhydrique que par un équivalent d'acide sulfhydrique surajouté.

Acide persulfocyanhydrique : C^2AzS^2, HS.

Combinaison de M. Zeise : C^2AzS^2, 2HS (hydrosulfate d'acide persulfocyanhydrique).

La nouvelle combinaison de M. Zeise s'obtient en traitant le sulfocyanure d'ammonium par de l'eau chlorée. On dissout le sel dans cinq ou six parties d'eau, puis on ajoute, en agitant constamment et en versant peu à peu, l'eau de chlore. Il se précipite des flocons blanchâtres, cristallins, qui constituent le composé de M. Zeise. On décante la liqueur surnageante, on jette les flocons sur un filtre où ils sont lavés à l'eau froide; on les dessèche dans le vide. Un excès de chlore colorerait le précipité en jaune, et le produit se trouverait ainsi mêlé de soufre.

L'hydrosulfate d'acide persulfocyanhydrique est incolore et inodore : il est insoluble dans l'eau froide; l'eau chaude le détruit : l'alcool, l'éther et l'acétone le dissolvent à froid : en chauffant ces dissolutions on décompose la combinaison.

La potasse en solution la détruit également.

La chaleur l'altère à + 125 degrés; en élevant graduellement la température à + 180 degrés, et en chauffant davantage encore, on obtient pour résidu une masse d'un noir grisâtre qui n'a pas été examinée. Les produits volatils consistent en hydrogène sulfuré, sulfure de carbone et ammoniaque ; ces principes distillent libres ou combinés entre eux.

On peut expliquer la formation de la dernière combinaison de

M. Zeise, en supposant que la réaction s'accomplit entre 1 équivalent de chlore, 2 équivalents d'eau et 3 équivalents de sulfocyanure d'ammonium. Il se produit alors, indépendamment de la combinaison de M. Zeise, 1 équivalent d'hydrochlorate d'ammoniaque et 2 équivalents de cyanate d'ammoniaque, en même temps que du soufre doit être éliminé.

$$3(C^2AzS,\ AzH^3,\ SH) + Cl + 2HO, =$$

$$= \underline{C^2Az\,S^2,\ 2HS} + AzH^3,\ HCl + 2(C^2AzO,\ AzH^3,\ HO,) + 2S.$$

Acides sulfocyanhydrique et persulfocyanhydrique. — La distillation des sulfocyanures alcalins, en présence d'un acide énergique, détruit une grande quantité d'acide sulfocyanhydrique. Les recherches de M. Voelckel confirment ici les travaux antérieurs de M. Meitzendorff. Une partie seulement de l'acide sulfocyanhydrique résiste à la distillation et se condense dans le récipient. La décomposition qui se produit est également due à l'action de la chaleur et à la présence des acides qui peuvent isolément détruire l'acide sulfocyanhydrique. Enfin ce dernier composé se détruit de lui-même lorsqu'on cherche à le concentrer. Les produits de décomposition consistent en acides carbonique et sulfhydrique, sulfure de carbone, ammoniaque et acide persulfocyanhydrique.

L'acide persulfocyanhydrique, découvert par M. Woehler, analysé par M. Woskresensky, diffère de l'acide sulfocyanhydrique par un seul équivalent de soufre qui s'ajoute à ses éléments.

Ainsi l'acide sulfocyanhydrique se représente par : $C^2Az\,S,\ HS$,
— l'acide persulfocyanhydrique par : $C^2Az\,S^2,\ HS$.

Lorsque l'acide sulfocyanhydrique se détruit par la concentration en acide persulfocyanhydrique, il faut admettre que 3 équivalents réagissent et donnent naissance à 2 équivalents du nouvél acide et à 1 équivalent d'acide prussique.

$$3(C^2Az\,S,\ HS) = 2(C^2Az,\ S^2 + HS) + C^2Az,\ H.$$

La liqueur dans laquelle l'acide persulfocyanhydrique prend naissance contient, en effet, de l'acide prussique, ainsi que ses produits de décomposition : l'ammoniaque et l'acide formique. On obtient très-bien l'acide persulfocyanhydrique, en mélangeant une solution aqueuse de sulfocyanure de potassium faite à froid, avec six ou huit

fois son volume d'acide hydrochlorique concentré. Il se forme une bouillie de fines aiguilles qu'on lave sur un filtre à l'eau froide. L'acide se dissout complétement dans l'eau bouillante, d'où il se dépose en belles aiguilles jaunes. Il est plus soluble dans l'alcool et l'éther que dans l'eau.

Cet acide possède la propriété de former des combinaisons métalliques non moins nombreuses que les sulfocyanures : la potasse ne donne pas directement du persulfocyanure de potassium, mais bien un sel mixte qui semble composé de 1 équivalent de persulfocyanure de potassium uni à 1 équivalent de sulfocyanure du même métal. Il se fait en même temps un dépôt de soufre.

On évite cette séparation du soufre avec le gaz ammoniac sec ; il forme, avec l'acide, un persulfocyanure ammonique qui peut se dissoudre dans l'eau froide sans altération ; mais son ébullition met du soufre en liberté, et fait retomber sur une combinaison ammoniacale mixte qui correspond à celle du potassium.

M. Voelckel a observé une correspondance remarquable entre l'acide sulfocyanhydrique $C^2Az S, HS$, et l'hydrogène sulfuré. Ces deux acides sont déplacés des mêmes combinaisons métalliques par les acides énergiques ; les sulfocyanures métalliques qui résistent aux acides, renferment des métaux dont les sulfures résistent également. Ainsi, les sulfocyanures de cuivre, d'argent, de mercure, ne sont pas attaqués à froid par les acides étendus.

Quant à l'acide persulfocyanhydrique, il possède une tendance analogue. Cet acide si faible enlève l'oxyde de cuivre à l'acide sulfurique. Il précipite aussi les sels de plomb, d'argent et de mercure; les sels, au contraire, qui ne sont pas précipités par l'hydrogène sulfuré, ne le sont pas non plus par l'acide persulfocyanhydrique.

Les combinaisons du cyanogène et de l'hydrogène sulfuré manifestent des dispositions semblables.

M. Voelckel fait remarquer que ces réactions assimilent les sulfocyanures et persulfocyanures aux sulfosels; si dans plusieurs combinaisons sulfocyanurées l'hydrogène sulfuré déplace les acides sulfocyanhydrique, persulfocyanhydrique, etc., c'est que l'hydrogène sulfuré joue le rôle de sulfobase plus énergique que le sulfure métallique qui se trouve séparé.

Dans cet ordre d'idées, faut-il considérer l'acide persulfocyanhydrique comme un persulfure de cyanogène combiné à l'hydrogène sulfuré $C^2Az\ S^2, HS$? ou bien comme le sulfure de cyanogène

même des sulfocyanures métalliques, combiné au bisulfure d'hydrogène et aux bisulfures métalliques, C^2AzS, HS^2? M. Voelckel se fixe sur la première hypothèse, et ne met pas même la seconde en discussion.

Du sulfocyanogène.—M. Voelckel a d'abord reconnu l'exactitude des résultats annoncés par M. Parnell : le sulfocyanogène contient de l'oxygène et de l'hydrogène, et doit se représenter par $C^8Az^4OS^6$, 2HS. Cette formule marque jusqu'à un certain point l'arrangement moléculaire; elle met du moins le sulfocyanogène, que M. Voelckel appelle *cyanoxysulfide*, en rapport avec la combinaison plombique qui en dérive. On obtient cette dernière en dissolvant le sulfocyanogène dans une dissolution concentrée de potasse, à laquelle on ajoute un excès de solution d'acétate de plomb. Le mélange est rendu acide par une addition d'acide acétique. Cette combinaison se présente sous forme d'une poudre d'un brun jaunâtre, et s'exprime par : $C^8Az^4OS^6$, 2PbS.

Lorsqu'on fait bouillir le sulfocyanogène dans une solution alcaline concentrée, il est décomposé : il fournit du sulfocyanure de potassium, du sulfure de potassium et un corps jaune particulier que M. Parnell a nommé acide thiocyanhydrique. Cet acide, avec le même nombre d'équivalents de carbone, contient plus de soufre que l'acide sulfocyanhydrique. On trouve aussi, parmi les produits de décomposition, un peu d'hyposulfite de potasse.

L'acide thiocyanhydrique est loin d'avoir une composition et des propriétés constantes. Il ne résiste pas d'ailleurs à l'action de la potasse caustique qui le décompose en produisant du sulfocyanure de potassium.

M. Voelckel décrit des résultats analytiques assez différents de ceux qui ont été enregistrés par M. Parnell, au sujet de l'acide thiocyanhydrique.

	Voelckel.		Parnell.
Carbone. . .	16,77	——	17,59
Azote. . . .	19,71	——	20,37
Hydrogène. .	1,78	——	1,76
Soufre. . . .	58,76	——	55,16
Oxygène . . .	2,98	——	5,12

Lorsqu'on chauffe le sulfocyanogène dans le chlore, il n'éprouve

de changements qu'à partir de + 100 degrés : à 200 degrés, la décomposition plus avancée n'est pas encore complète ; ce n'est qu'à une température plus haute qu'on arrive à une substance fixe qui a été désignée sous le nom de *mellon* par M. Liebig, tandis qu'il se dégage du chlorure de soufre, de l'acide hydrochlorique et du chlorure de cyanogène.

Quant au mellon, il renferme toujours de l'hydrogène, ainsi que l'indiquent de nombreuses analyses que M. Voelckel a faites de plusieurs produits d'origine très-diverse.

La question relative au mellon et au mélam revient d'ailleurs avec des développements particuliers dans les deux paragraphes suivants.

§ II. — *Produits de la décomposition de l'acide persulfocyanhydrique.*

En chauffant cet acide au bain d'huile, on remarque déjà une décomposition légère à + 140 degrés. Il se dégage un peu d'acide sulfocyanhydrique, et le produit fixe se dissout dans l'eau en la colorant en jaune et en laissant un résidu mou qui consiste en soufre.

La dissolution de réaction acide contient très-peu d'acide sulfocyanhydrique et quelques traces de sulfocyanure d'ammonium.

Ainsi, cette première décomposition paraît se borner à séparer 1 équivalent de soufre de l'acide persulfocyanhydrique.

Lorsque la chaleur a été portée à + 145 degrés et que la matière fixe est reprise par une grande quantité d'eau maintenue à l'ébullition, on obtient un résidu coloré qui consiste en soufre, et en une nouvelle combinaison. Cette combinaison se dissout dans une dissolution étendue de potasse, et se sépare ainsi du soufre en excès. Les acides la précipitent sous forme floconneuse.

Parfaitement desséchée, cette matière est de couleur foncée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, inaltérable par les acides étendus, et fournissant par la chalenr les mêmes produits que l'acide persulfocyanhydrique, moins l'acide sulfocyanhydriqne.

Cette matière a pour formule : $C^7Az^4H^4S^6$.

M. Voelckel dispose la formule de la manière suivante :

$$C^7Az^4H^3S^5, HS.$$

Il considère cette substance comme un hydrosulfate de sulfure

organique qui aurait pour radical : $C^7Az^4H^3$. Il appelle ce radical *mélène*, et désigne le produit sous le nom de sulfide de mélène. Cette vue systématique n'est d'ailleurs appuyée sur aucune expérience.

Les produits de décomposition obtenus à +140 degrés, augmentent en proportion à + 150 degrés; le résidu contenu dans la cornue renferme un mélange de soufre, d'acides sulfocyanhydrique et persulfocyanhydrique, ainsi qu'une matière nouvelle que M. Voelckel désigne sous le nom de sulfide de *xanthène*. La potasse affaiblie dissout la substance nouvelle qui est précipitée par les acides. La dissolution potassique est brunâtre; le précipité formé par les acides est jaune, amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les acides affaiblis ne l'altèrent pas.

Le sulfide de xanthène se représente par : $C^3Az^2H^2S^2$. 1 équivalent de sulfide de mélène donne deux équivalents de sulfide de xanthène en perdant 1 équivalent de sulfure de carbone.

$$C^7Az^4H^4S^6 = 2(C^3Az^2H^2S^2) + CS^2.$$

M. Voelckel a obtenu une combinaison plombique en dissolvant le sulfide de xanthène dans l'ammoniaque et en précipitant par l'acétate de plomb; le précipité est traité par l'acide acétique qui enlève l'oxyde précipité.

Cette combinaison paraît devoir se représenter par :

$$C^3Az^2HS + PbS.$$

A + 160 degrés, les produits de décomposition présentent plusieurs composés nouveaux; les uns sont solubles dans l'eau, les autres insolubles.

Ces derniers, après avoir été épuisés par l'eau bouillante, sont traités par la potasse en solutions affaiblies; des acides étendus précipitent de la lessive alcaline des flocons jaunes que M. Voelckel appelle sulfide de *phaïène*. Ce nouveau composé, analogue au sulfide de xanthène, forme avec l'ammoniaque caustique une gelée jaune qui abandonne l'ammoniaque par la dessiccation, et reproduit du sulfide de phaïène pur. Il se décompose par la chaleur en répandant une odeur empyreumatique particulière.

Il a pour composition : $C^8Az^6H^5S^4 = C^8Az^6H^4S^3 + HS$.

La combinaison plombique se représente par :

$$C^8Az^6H^4S^3 + PbS.$$

Elle s'obtient à l'aide de l'acétate de plomb acide et de la solution ammoniacale de sulfide de phaïène.

La combinaison plombique est détruite par l'hydrogène sulfuré ; elle résiste aux autres acides.

On peut obtenir une combinaison plombique basique qui renferme : $3(C^8Az^6H^4S^4Pb) + PbO$.

Il se forme, indépendamment du sulfide de phaïène, une petite quantité d'une substance blanche, soluble dans l'eau bouillante, qui se prend en gelée par le refroidissement. M. Voelckel ne donne pas d'autres renseignements sur ce produit soluble.

Mais si la température a été portée de + 160 à + 180, il se forme comme à + 160 des produits solubles et d'autres insolubles.

Parmi les produits insolubles se retrouve du sulfide de phaïène obtenu dans la décomposition précédente, mais il est accompagné d'une substance nouvelle que M. Voelckel nomme *sulfide de xuthène*. Le sulfide de xuthène insoluble dans l'ammoniaque se distingue par cette propriété du sulfide de phaïène. Il se comporte d'ailleurs de la même façon avec l'eau, l'alcool, l'éther et la potasse.

Sa composition s'exprime par : $C^{10}Az^9H^6S^3 + HS$.

Plus la température est basse (près de + 160 degrés), plus il se forme de sulfide de phaïène ; plus elle est élevée (près de 180°), plus il se forme de sulfide de xuthène.

Lorsque la température a un peu dépassé 180 degrés, les produits solubles se forment en proportion plus notable ; M. Voelckel en distingue deux : 1° l'un blanc cristallin précipite en blanc les sels de plomb et d'argent, et en jaune le sulfate de cuivre ; il a pour formule probable : $C^8Az^7H^7S^3$, et semble un mélange de deux combinaisons :

$$C^5Az^4H^4S^2 \text{ et } C^3Az^3H^3S.$$

2° L'autre corps plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que le précédent ; il se dépose de l'eau refroidie sous forme gélatineuse. Sa composition approximative s'exprime par : $C^{20}Az^{18}H^{18}S^9$.

M. Voelckel discute ici les rapports de ces divers produits les

uns avec les autres, et montre comment leur formation peut s'expliquer par la réaction des produits qui se succèdent de + 140 degrés à + 180 degrés. Il rappelle que parmi les produits volatils se trouvent l'acide sulfocyanhydrique, le sulfure de carbone, de l'hydrogène sulfuré, l'acide cyanhydrique, l'ammoniaque et le sulfocyanure d'ammonium.

A la température de 180 à 200 degrés, les produits se compliquent et ne semblent plus dériver de l'acide persulfocyanhydrique, mais des composés mêmes qui viennent d'être examinés. Le résidu, d'aspect brunâtre, ne renferme plus d'acide persulfocyanhydrique.

Les produits solubles que l'eau sépare du résidu, sont tantôt blancs, tantôt colorés en jaune.

La solution affaiblie de potasse caustique enlève à froid une nouvelle portion du résidu contenu dans la cornue. La dissolution alcaline, portée à l'ébullition, enlève encore un produit différent des précédents. M. Voelckel le désigne sous le nom de *sulfide de leucène*. Le soufre se dissout en même temps que ce dernier produit; pour le séparer on doit précipiter le tout par les acides, et traiter le précipité par du sulfite neutre de soude qui dissout le soufre, et laisse intact le sulfide de leucène.

Ce composé est d'un gris sale; sa production est beaucoup plus abondante lorsque la chaleur a été portée à + 225 degrés. Il a pour formule : $C^6Az^5H^5S^2$.

Quant aux matières dissoutes par la lessive alcaline à froid, elles sont les unes solubles, les autres insolubles dans l'ammoniaque. M. Voelckel a trouvé des divergences notables dans les résultats analytiques.

Il n'existe pas moins de quatre composés différents dans les produits solubles dans l'eau; l'un d'eux aurait pour formule probable : $C^{21}Az^{20}H^{20}S^6$. Sa dissolution précipite en blanc l'acétate de plomb, le nitrate d'argent, et en blanc jaunâtre le sulfate de zinc.

M. Voelckel indique encore parmi les produits solubles une combinaison qui s'exprimerait par : $C^{10}Az^9H^9S^3$; mais il considère que ces différentes formules doivent exprimer plutôt des mélanges que des combinaisons distinctes.

En portant rapidement la température à + 225, et en la maintenant à ce degré, il se forme les mêmes produits volatils que dans

les réactions précédentes. Le résidu traité par l'eau bouillante donne une liqueur limpide, d'où se dépose d'abord un produit blanc qui n'a pas été examiné davantage; la liqueur décantée et concentrée donne encore un autre corps blanc qui semble renfermer : $C^{28}Az^{27}H^{27}S^{8}$.

Le résidu se sépare en un produit brun soluble dans une solution affaiblie de potasse, produit non examiné, et en un produit grisâtre plus difficilement soluble dans la solution alcaline, et qui n'est autre que du sulfide de leucène : $C^{6}Az^{5}H^{5}S^{2}$.

De 225 à 260 degrés, deux produits nouveaux prennent encore naissance; mais comme ils sont identiques avec ceux que fournit le sulfocyanure d'ammonium à cette même température, M. Voelckel les a rattachés à cette dernière série.

De 290 à 300 degrés, on obtient un terme extrême de décomposition, susceptible toutefois d'être modifié par l'action de la chaleur, ainsi qu'on le verra dans le paragraphe suivant. Le terme extrême, nommé *poliène* par M. Voelckel, offre une composition simple qui s'exprime par : $C^{4}Az^{4}H^{4}$.

M. Voelckel prend soin, dans le cours de son travail, de discuter les rapports qui peuvent se déduire des formules propres à chaque phase de décomposition; comme ces relations reposent sur des équations où il est difficile de croire que tous les produits trouvent une expression rigoureuse et complète, nous nous sommes bornés à enregistrer ceux-ci dans leur ordre de succession.

§ III. — *Sur les produits de décomposition du sulfocyanure d'ammonium.*

M. Voelckel rappelle d'abord les résultats qui ont été consignés par M. Liebig. On sait que l'habile chimiste de Giessen préparait, en distillant le sulfocyanure d'ammonium, un composé de nature particulière qu'il a désigné sous le nom de mélam. M. Liebig en mettait la formule en rapport avec les produits de décomposition par une équation chimique dont M. Voelckel montre le peu de fondement.

La décomposition du sulfocyanure d'ammonium par la chaleur commence seulement à + 205 ; à + 170 il se fond sans autre altération. La destruction du sel n'est profonde qu'en montant de + 260, à 270 et en s'y maintenant jusqu'à ce que le dégagement gazeux diminue.

Les produits volatils se forment dans l'ordre suivant : ammoniaque, sulfure de carbone, soufre, persulfure d'ammonium, sulfocyanure d'ammonium entraîné et cyanure d'ammonium. Il se produit en même temps un composé de sulfure de carbone et de sulfure d'ammonium qui se dépose dans le col de la cornue sous la forme de cristaux pennés. Si l'on dirige ces produits dans de l'eau, elle se colore d'abord en jaune et plus tard en rouge.

M. Liebig qui considérait que la décomposition commence à 100 degrés, n'admettait parmi les produits de décomposition que l'ammoniaque, le sulfure de carbone, et le sulfure d'ammonium.

La masse qui reste dans la cornue se compose en grande partie de sulfocyanure d'ammonium non décomposé et de plusieurs corps nouveaux plus ou moins solubles. Pour les obtenir M. Voelckel traite la masse par quatre à cinq fois son volume d'eau. Le sel non décomposé se dissout en laissant une substance insoluble d'un gris sale. Cette substance est reprise par l'eau bouillante dans laquelle elle se dissout en laissant déposer du soufre et une petite quantité d'un corps brun insoluble. La solution aqueuse colorée en jaune est de réaction acide, elle laisse déposer par le refroidissement quatre composés différents.

1° Le premier dépôt de la liqueur refroidie consiste en un corps jaune qui est lui-même un mélange de corps jaune plus soluble dans l'eau et de corps blanc moins soluble. Le corps jaune semble se rattacher aux produits de décomposition de l'acide persulfocyanhydrique, tandis que le corps blanc paraît devoir s'exprimer par :

$$C^{21}Az^{20}H^{20}S^{2} = C^{20}Az^{20}H^{20} + CS^{2}.$$

2° La liqueur qui avait fourni le mélange précédent a été réduite de moitié : cette liqueur devenue incolore a fourni un corps blanc pulvérulent que M. Voelckel nomme *sulfide d'alphène*.

Il est peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool, il se fond par la chaleur et se décompose sans résidu si la chaleur est suffisante. La dissolution aqueuse donne avec le nitrate d'argent un précipité blanc, insoluble dans les acides; avec le sulfate de cuivre un précipité d'un blanc verdâtre; avec le bichlorure de mercure et le sulfate de zinc, des précipités blancs, floconneux.

Les sels de plomb ne sont pas précipités.

Le *sulfide d'alphène* a pour formule :

$$C^{10}Az^{10}H^{10}, S^2.$$

3° Si l'on continue l'évaporation de la liqueur qui a fourni les deux produits précédents jusqu'à réduction de son volume au quart, il se fait un nouveau dépôt d'une petite quantité de sulfide d'alphène, mais en même temps se forme une nouvelle combinaison désignée sous le nom de *sulfide de phalène.* Sa composition s'exprime par :

$$C^{12}Az^{12}H^{12}, S^2.$$

4° Les dernières eaux mères provenant du traitement du résidu par l'eau bouillante laissent cristalliser encore un composé nouveau : c'est le sulfide de *phélène* soluble dans l'eau et l'alcool. Sa solution aqueuse est acide et se comporte avec les solutions salines comme les composés précédents ; seulement elle ne précipite pas les sels de zinc. Sa composition élémentaire se représente par :

$$C^{14}Az^{14}H^{14}, S^2.$$

Si on laisse, dans les formules précédentes, le soufre et le carbure de soufre en dehors de la composition, on trouve que tous les corps nouveaux, découverts par M. Voelckel, renferment un multiple de CAzH. Le *poliène,* dernier produit de décomposition de l'acide persulfocyanhydre présente le même rapport dans ses éléments $C^4Az^4H^4$. Nous allons voir que la production du poliène appartient aussi à la décomposition du sulfocyanure d'ammonium.

Dans différentes préparations, les corps du groupe précédent prennent naissance inégalement ; quelquefois le premier membre (sulfide d'alphène) vient à manquer.

Quant aux sulfides de phalène et de phélène, ils dérivent du sulfide d'alphène par une simple élimination de soufre.

En élevant la température à laquelle on soumet le sulfocyanure d'ammonium à + 300 degrés, le sel est presque entièrement détruit. Le résidu traité par l'eau lui abandonne le sulfocyanure qui a résisté à la chaleur ; on obtient alors une masse d'un gris jaunâtre presque insoluble dans l'eau froide. Cette masse traitée par l'eau bouillante lui cède un corps blanc cristallin qui se dépose par la concentration et le refroidissement de la liqueur. C'est du

sulfide de phalène, mélangé d'un nouveau produit, le *sulfide d'argène.*

On traite le mélange par l'alcool bouillant qui dissout le sulfide de phalène et laisse le sulfide d'argène très-peu soluble. On lave celui-ci avec un peu d'alcool froid; on le redissout par l'eau bouillante, et la solution lentement évaporée laisse déposer le sulfide d'argène sous forme de petits cristaux incolores.

Le sulfide d'argène fond par la chaleur et se décompose immédiatement après sa fusion, en soufre, sulfure d'ammonium et ammoniaque. Il se produit en outre un corps d'un gris jaunâtre qui disparaît à la chaleur rouge. La solution du sulfide d'argène est faiblement acide; elle précipite en blanc le nitrate d'argent et le bichlorure de mercure; elle ne précipite pas les sels de cuivre et de plomb.

Ce nouveau composé appartient au même groupe que les sulfides précédents, et renferme le même multiple : la proportion de soufre se trouve toujours décroissante.

La formule donne : $C^{16}Az^{16}H^{6}, S^{2}$.

La masse grise qui fournit au premier traitement par l'eau bouillante, le sulfide d'argène, cède à un second traitement semblable un corps blanc volumineux qui s'exprime par :

$$C^{24}Az^{25}H^{20}.$$

La partie la moins soluble abandonne, à de nouvelles additions d'eau bouillante, du *poliène* presque pur.

Pour préparer ce dernier composé à l'état de pureté, on traite la matière primitive d'abord par un peu d'acide chlorhydrique étendu, puis par une solution de potasse étendue et bouillante, et enfin par un grand excès d'eau bouillante. Par l'évaporation et le refroidissement de la dernière liqueur aqueuse, on obtient le poliène sous forme d'une poudre blanche.

Le poliène est complétement insoluble dans l'alcool et dans l'éther; par la chaleur, il se boursoufle avec dégagement d'ammoniaque, et se convertit en un corps grisâtre qui disparaît à la chaleur rouge. Il n'est pas attaqué par les acides étendus. Il se dissout dans la potasse concentrée, et se décompse par l'ébullition de la solution alcaline, en dégageant de l'ammoniaque.

Le produit qui précède la décomposition du poliène est un corps bien distinct, que M. Voelckel désigne sous le nom de *glaucène :* il se compose de C^4Az^3H.

Le poliène donne naissance au glaucène, en perdant un équivalent d'ammoniaque.

$$C^4Az^4H^4 = C^4Az^3H + AzH^3.$$

Poliène. Glaucène.

A une plus forte chaleur, le glaucène disparaît, et fournit comme produits ultérieurs de décomposition, du cyanogène, de l'azote et de l'acide cyanhydrique.

Le mélam de M. Liebig ne se trouve pas au nombre des produits découverts par M. Voelckel ; tout porte à croire que ce composé n'est pas distinct, et doit être envisagé comme un mélange de quelques-unes des combinaisons obtenues par M. Voelckel.

Le mellon et l'acide mellonhydrique ne se montrent pas davantage dans les séries qui dérivent soit du sulfocyanure d'ammonium, soit de l'acide persulfocyanhydrique ; la distillation du sulfocyanogène, celle du sulfocyanure de potassium dans un courant de chlore n'ont pas produit de mellon entre les mains de M. Voelckel. M. Liebig n'en décrit pas moins tout une liste de mellonures que nous indiquons dans l'article suivant.

177. — Recherches sur le mellon et ses combinaisons ; par M. Liebig (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 337).

Suivant M. Liebig, le procédé le plus avantageux pour préparer le sulfocyanure de potassium, consiste à faire un mélange de 46 parties de ferrocyanure de potassium, 17 parties de carbonate de potasse et 16 parties de soufre. Le soufre et le carbonate de potasse réagissent l'un sur l'autre; il se produit du sulfure de potassium ainsi que de l'hyposulfite de potasse que la calcination prolongée détruit. En traitant ensuite la masse par de l'alcool bouillant, on arrive à une dissolution limpide, d'où le sulfocyanure de potassium cristallise par le refroidissement en prismes parfaitement incolores. Le fer se trouve à l'état de sulfure. On obtient ainsi un tiers de sulfocyanure de plus que par la méthode ordinaire.

De la préparation du sulfocyanure, M. Liebig passe à celle du mellonure de potassium ; il s'arrête à deux méthodes qu'il décrit ainsi :

1° On ajoute au sulfocyanure de potassium fondu le résidu de la distillation du sulfocyanogène, qu'on peut considérer comme du mellon impur. Il se fait une vive effervescence due à un dégagement de soufre et de sulfure de carbone, et l'on obtient une matière brune, vitreuse, opaque, qui se dissout complétement dans l'eau bouillante et donne, par l'évaporation, des cristaux de mellonure de potassium hydraté.

2° On prépare d'abord du sulfocyanure cuivreux ($C^3AzS^2Cu^2$), en précipitant un mélange de 3 parties de protosulfate de fer et de 2 parties de sulfate de cuivre par le sulfocyanure de potassium. Ce précipité est d'abord lavé avec de l'acide sulfurique affaibli, puis avec de l'eau distillée; on le dessèche sur des briques, puis à feu nu, dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce qu'il commence à brunir.

On fait fondre, d'autre part, 3 parties de sulfocyanure de potassium dans un vase de fonte muni de son couvercle; on y ajoute, par petites portions, le sulfocyanure de cuivre, et l'on agite continuellement. A chaque addition, il se fait une vive effervescence de sulfure de carbone, qui s'enflamme aussitôt. Après que toute la matière a été ajoutée, on pousse le feu jusqu'à rougir le fond du vase de fer, et on entretient cette température jusqu'à ce que tout dégagement de sulfure de carbone ait cessé. A ce moment, on ajoute 3 parties de carbonate de potasse, récemment calciné, pour 32 parties de sulfocyanure de potassium. Le mélange, pultacé, s'amollit alors et présente un vif dégagement d'acide carbonique. Le résidu est traité par l'eau bouillante, et la liqueur, filtrée et cristallisée, donne une forte proportion de mellonure de potassium.

Pour purifier complétement le mellonure de potassium obtenu par les deux méthodes précédentes, on le redissout en présence de l'acide acétique qui laisse le mellonure intact, et détruit au contraire, une combinaison sulfureuse qui l'accompagne. Lorsque l'acide acétique ne trouble plus la liqueur et ne la colore plus en jaune, on arrive à un mellonure de potassium très-pur, qui fournit des cristaux d'une blancheur éclatante.

Préparation du mellon. — M. Liebig, qui avait conseillé de distiller le sulfocyanogène pour obtenir le mellon, a modifié cette préparation sur les observations de quelques chimistes et de M. Voelckel en particulier. Ces derniers ont très-bien démontré que le produit ainsi obtenu n'était point uniquement composé de carbone et d'azote. M. Liebig conseille de chauffer le mellonure de mercure obtenu par

la décomposition du protonitrate de mercure et du mellonure de potassium. Le précipité ainsi obtenu constitue un mélange de protomellonure et de bimellonure de mercure. La liqueur de précipitation contient en outre de l'acide hydromellonique. Lorsque le précipité a été chauffé au point d'offrir un aspect grisâtre, on le calcine en vase clos. Il convient d'employer une cornue de verre et de s'arrêter lorsque le mélange gazeux recueilli sur le mercure est absorbé aux trois quarts par de la potasse. Ce mode de décomposition appartient aux éléments du mellon, qui se réduisent en 3 volumes de cyanogène contre 1 volume d'azote.

Le mellon se présente sous forme d'une poudre légère, d'un jaune clair, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans les liquides indifférents. Il est complétement soluble à chaud dans l'acide sulfurique, d'où l'eau le précipite.

Le mellonure de potassium peut être mis en dissolution et bouillir même en présence de l'iode sans subir aucune décomposition. On chasse, au contraire l'iode, en faisant fondre un mélange de mellon et d'iodure de potassium. Le chlore détermine un précipité blanc dans une solution de mellonure de potassium. Ce précipité retient du chlore quand on le lave et se dissout dans l'ammoniaque avec coloration jaune et dégagement gazeux.

Le mellon se dissout dans la potasse en donnant lieu à des réactions particulières sur lesquelles M. Liebig n'est nullement d'accord avec M. Gerhardt.

Il est transformé, par sa fusion dans l'hydrate de potasse, en ammoniaque et en cyanate de potasse.

Acide hydromellonique. — Lorsqu'on mélange une dissolution bouillante de mellonure de potassium avec de l'acide nitrique ou hydrochlorique, on obtient une liqueur limpide, qui se trouble bientôt et laisse déposer l'acide hydromellonique sous forme d'une masse pâteuse d'un blanc éclatant. Ce composé, à l'état sec, est blanc et tache comme de la craie; il est peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante, tout à fait insoluble dans l'alcool, dans l'éther et les huiles. Sa solution aqueuse est fortement acide et déplace les acides faibles.

Il se décompose, par la chaleur, en azote et en produits cyanurés. L'acide le plus pur laisse toujours un faible résidu de sel de potasse. Cet acide se représente par C^6Az^4, H.

Mellonure de potassium. —Ce sel, très-soluble dans l'eau, est tout

à fait insoluble dans l'alcool ; mais il cristallise très-bien dans un mélange d'alcool et d'eau , à parties égales.

Le mellonure de potassium cristallisé a pour formule

$$C^6Az^4, K + 5HO.$$

Il est efflorescent et, à + 120°, il perd 4HO et devient C^6Az^4, K + HO.

A + 150° il devient anhydre; à une température plus haute , il se fond et se transforme en azote , cyanogène et cyanure de potassium. Ce dernier sel est lui-même altéré si l'air trouve un libre accès.

Mellonure de sodium. — Ce sel s'obtient en traitant le mellonure de barium par le carbonate de soude ; il cristallise en aiguilles blanches, soyeuses , insolubles dans l'alcool et assez solubles dans l'eau.

Hydromellonate d'ammoniaque. — Il s'obtient comme le précédent, en employant le carbonate d'ammoniaque. Il est insoluble dans l'alcool et renferme de l'eau de cristallisation qu'il abandonne par la chaleur. Il perd ensuite de l'ammoniaque.

Mellonure de barium. — Ce sel, peu soluble, s'obtient par double décomposition, à l'aide du mellonure de potassium et du chlorure de barium. Il est soluble dans l'eau bouillante, d'où il cristallise en aiguilles courtes et transparentes. Il a pour formule

$$C^6Az^4, Ba + 6HO.$$

Il perd 5 équivalents d'eau à + 130 degrés.

Mellonure de strontium. — Un peu plus soluble que celui de barium, il se prépare de même.

Mellonure de calcium. — Encore plus soluble que les deux sels précédents, il s'obtient aussi par double décomposition , et cristallise après avoir été dissous à chaud. Il a pour formule C^6Az^4, Ca + 4HO ; 3 équivalents d'eau sont enlevés à + 120°.

Mellonure de magnésium. — Il se forme comme les précédents , après un long repos des liqueurs mélangées.

Les mellonures de barium, strontium, calcium et magnésium, sont d'une insolubilité complète dans des liquides saturés de sels.

Mellonure de cuivre. — Ce sel se précipite du sulfate de bioxyde de cuivre, par double décomposition, sous forme d'un précipité vert, très-peu soluble dans l'eau bouillante.

Ce sel se représente par C^6Az^4, Cu + 5HO. Il perd 4 équivalents d'eau à + 120 degrés et devient noir.

Le mellonure de potassium donne encore des précipités dans les sels de manganèse, de cobalt, de fer protoxydé et peroxydé, de chrome et d'antimoine. Le mellonure d'argent est insoluble, gélatineux. Il est anhydre à + 120°.

Le mellonure de plomb est insoluble et se prépare par double décomposition ; desséché, il est anhydre.

Le bichlorure de mercure produit, avec le mellonure de potassium, des précipités d'aspect très-variable. Quant aux protosels de mercure, ils semblent donner des mélanges de protomellonure et de bimellonure.

Depuis la publication du travail précédent, M. Liebig a indiqué une nouvelle méthode de préparation pour le sulfocyanure de potassium ; il conseille d'employer 46 parties des sels formés par le sang calciné, 17 parties de carbonate de potasse et 32 parties de soufre (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. 51, p. 288).

178. — Études pour servir à l'histoire des produits de l'acide urique; par M. WILLIAM GREGORY (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. 24, p. 186).

M. William Gregory annonce qu'il s'occupe de poursuivre l'étude des produits auxquels l'acide urique peut donner naissance. Il fait connaître quelques-uns des résultats auxquels il est arrivé, et décrit certaines méthodes de préparation qui lui ont permis d'obtenir ces corps avec facilité.

On peut tirer avantageusement parti des eaux mères de l'alloxane pour se procurer *l'alloxantine* pure. Dans ces eaux mères acides, étendues de 2 ou 3 parties d'eau, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à refus. Le soufre se dépose d'abord, puis une grande quantité d'alloxantine, que l'on purifie à la manière ordinaire, par dissolution et cristallisation.

Le dialurate d'ammoniaque s'obtient facilement avec les eaux mères de l'alloxantine ; à la liqueur froide, M. Gregory ajoute juste assez d'ammoniaque pour lui laisser une légère réaction acide ; puis il traite par le sulfhydrate d'ammoniaque, en ayant soin de mettre un excès de ce réactif pour dissoudre le soufre qui pourrait se précipiter. Le dialurate se forme en abondance ; quelquefois même la liqueur se

prend en masse. Lavés convenablement, d'abord avec une solution étendue de sulfhydrate d'ammoniaque, puis avec l'alcool, les cristaux du dialurate d'ammoniaque sont à peine colorés, et se présentent sous forme de petits prismes groupés, d'un aspect soyeux.

Plusieurs analyses de ce sel ont conduit l'auteur aux résultats déjà obtenus par MM. Liebig et Woehler.

M. Gregory est parvenu à isoler *l'acide dialurique* en dissolvant, à l'aide de la chaleur, le dialurate d'ammoniaque dans un excès d'acide chlorhydrique étendu. Par le refroidissement, l'acide dialurique se dépose en petits cristaux peu solubles. Cet acide, doué de propriétés énergiques, sature rapidement les bases et décompose les sels solubles de potasse ou de baryte pour donner des dialurates peu solubles.

MM. Liebig et Woehler, sans avoir obtenu l'acide dialurique à l'état de pureté, lui avaient assigné la formule hypothétique $C^8Az^2H^4O^8$, que les analyses de M. Gregory sont venues confirmer. Dans les dialurates neutres, HO est remplacé par MO, et ces sels ont pour formule : $C^8Az^2H^3O^7, MO$.

L'auteur pense que le corps décrit par MM. Liebig et Woehler, sous le nom d'*alloxantine dimorphe*, devait être un mélange d'acide dialurique et d'alloxantine ; il paraît, en effet, que l'acide dialurique non combiné se transforme très-facilement en alloxantine.

$$\underset{\text{Acide dialurique.}}{C^8Az^2H^4O^8} + H + O^2 = \underset{\text{Alloxantine.}}{C^8Az^2H^5O^{10}}.$$

Cette transformation intéressante reste à expliquer.

M. Gregory n'a pu, jusqu'à présent, réussir à se procurer l'acide uramilique de MM. Liebig et Woehler.

Sous le nom d'acide *alloxano-sulfureux*, l'auteur désigne un acide qu'il n'a pu isoler, mais qui forme, avec la potasse, un sel très-stable, que l'on obtient aisément en beaux cristaux d'une blancheur parfaite, en ajoutant un très-léger excès de potasse caustique à une solution froide d'alloxane, traitée préalablement par un excès d'acide sulfureux dissous dans l'eau. L'analyse de ce sel indique que, dans l'acide *alloxano-sulfureux*, 1 équivalent d'alloxane est combiné à 2 équivalents d'acide sulfureux.

M. Gregory promet de compléter l'étude de ces différents corps ; nous ne parlerons donc pas, maintenant, de *l'acide alloxanique* dont l'auteur ne donne, dans ce travail, qu'une idée très-imparfaite.

179. — Note sur la préparation de l'éther; par M. George Fownes (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 386).

M. Fownes a fait remarquer qu'il serait possible d'appliquer en grand la transformation à peu près indéfinie de l'alcool en éther au moyen d'une même quantité d'acide sulfurique.

Il n'est pas nécessaire, en effet, d'employer de l'alcool absolu comme dans les expériences intéressantes de M. Mitscherlich. L'action de l'acide sulfurique s'exerce également bien sur de l'alcool à 90 pour 100 (36 degrés) : c'est ce que d'ailleurs l'expérience avait appris depuis longtemps.

Suivant M. Fownes, la production de l'éther s'accompagne incessamment d'un produit gazeux dans lequel ce chimiste croit avoir reconnu les propriétés du gaz oléfiant.

Une seule partie d'acide sulfurique a pu éthérifier vingt fois son poids d'alcool sans que l'activité de l'acide parût affaiblie ; de sorte qu'il n'y aurait d'autre limite à cette influence de l'acide que sa volatilisation et sa destruction par la formation de quelques produits secondaires.

Une température constante de 150 degrés paraît être la plus favorable pour la production de l'éther.

180. — Note sur la décomposition de l'éther iodhydrique; par M. E. Kopp (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 871).

Lorsqu'on prépare l'éther iodhydrique à l'aide du phosphore et de l'iode on obtient pour résidu, après la distillation, un mélange d'acide phosphorique, phosphovinique, hydriodique, et une poudre d'un rouge foncé ; celle-ci n'est autre chose, suivant M. Kopp, que du phosphore dans sa modification rouge. M. Kopp a repris ensuite l'examen des produits de décomposition que donne l'éther iodhydrique en passant à travers un long tube de verre assez étroit et chauffé au rouge sombre. M. Gay-Lussac avait signalé une matière solide plus pesante que l'eau et indécomposable par les alcalis caustiques. Pour purifier cette matière, on la traite par une solution bouillante de potasse ; il se forme une huile jaunâtre pesante qui se solidifie par le refroidissement ; on décante le liquide et en dissolvant la masse solide dans l'alcool bouillant on obtient par le refroidissement une très-belle cristallisation en aiguilles longues, flexibles,

légèrement jaunâtres, très-brillantes, et qui deviennent parfaitement blanches à l'air.

L'examen et l'analyse de ces cristaux ont fait reconnaître à M. Kopp l'iodhydrate d'iodure d'aldeydène $C^4H^3I + HI$, découvert par M. Regnault.

En dissolvant l'iodhydrate d'iodure d'aldeydène dans l'alcool avec du cyanure de mercure, on obtient une combinaison qui se représente par $C^4H^4I^2 + HgCy$.

181. — Nouveau moyen de préparer l'éther nitreux; par M. Pedroni (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 769).

M. Pedroni obtient l'éther nitreux sans réaction vive en employant les proportions suivantes :

11 grammes de nitrate d'ammoniaque cristallisé,
8 grammes d'acide sulfurique,
9 grammes d'alcool.

On distille à feu nu sans autre précaution, il se forme en même temps que l'éther nitreux un peu d'aldéhyde. Il est probable que l'ammoniaque empêche ici la production trop abondante de l'acide nitreux.

182. — Sur les éthers siliciques; par M. Ebelmen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 398).

L'action de l'alcool absolu sur le chlorure de silicium a permis à M. Ebelmen de préparer deux combinaisons bien définies de l'éther avec la silice.

On verse avec précaution de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium; il se produit une réaction très-vive, un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique et un abaissement considérable de température. Lorsque le poids de l'alcool ajouté s'est élevé un peu au-dessus du poids de chlorure de silicium, on n'observe plus de dégagement de gaz, et la liqueur s'échauffe alors très-sensiblement. Si l'on soumet le mélange à la distillation, il passe d'abord une certaine quantité d'éther chlorhydrique, puis la majeure partie du liquide contenu dans la cornue distille entre 160 et 170 degrés. On met ce premier produit à part, et l'on continue la distillation qui ne

se termine qu'au delà de 300 degrés. Il ne reste dans la cornue que des traces insignifiantes de silice.

Le produit distillé entre 160 et 170 degrés, a été rectifié jusqu'à ce que son point d'ébullition devînt fixe entre 162 et 163 degrés. On a obtenu ainsi un liquide incolore, d'une odeur éthérée et pénétrante, d'une forte saveur poivrée, dont la densité est de 0,932. L'eau ne le dissout pas et ne le décompose que très-lentement avec dépôt de silice. Il est tout à fait neutre au papier réactif. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Les alcalis en solution alcoolique le dissolvent rapidement, et l'on peut, au moyen des acides, séparer la silice à l'état gélatineux. Quelques gouttes projetées sur une capsule de platine rougie, brûlent avec une flamme blanche en déposant de la silice en poudre impalpable.

L'analyse de ce composé montre que le carbone et l'hydrogène s'y trouvent dans les mêmes proportions que dans l'éther ordinaire, et que la silice y contient la même quantité d'oxygène que la base. Si l'on admet, avec M. Berzélius et la plupart des chimistes, le nombre 277,32 pour l'équivalent du silicium, et SiO^3 pour la formule de la silice, on trouve pour la formule de l'éther :

$$SiO^3, 3C^4H^5O.$$

Si, au contraire, on prend le tiers du nombre précédent ou 92,44 pour l'équivalent du silicium, et SiO pour la formule de la silice, comme M. Dumas l'a proposé, la formule de l'éther silicique devient semblable à celle des autres éthers composés, et se trouve représentée par :

$$SiO, C^4H^5O.$$

La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 7,18 ; le calcul donne 7,234, en admettant que SiO, C^4H^5O représente un volume de vapeur. Ce mode de condensation ne s'était pas encore présenté dans les éthers composés.

En fractionnant le produit qui distille entre 170 et 300 degrés, et l'analysant, on trouve que le carbone et l'hydrogène s'y rencontrent constamment dans le même rapport que dans l'éther, mais que la proportion de silice augmente avec la température. Le liquide distillé au delà de 300 degrés est incolore, et possède une odeur faible et une saveur toute différente de celle de l'éther précédent. Sa densité est de 1,035. L'action de l'eau et des alcalis sur ce composé est tout

à fait la même que sur l'éther SiO, C^4H^5O ; son analyse conduit à la formule :

$$2(SiO)C^4H^5O.$$

L'acide silicique forme donc au moins deux éthers, et ce fait, unique jusqu'à présent dans l'histoire de ces sortes de composés, mérite d'être rapproché de l'existence des nombreux silicates métalliques à divers degrés de saturation que nous offre le règne minéral.

M. Ebelmen se propose de rechercher si, en faisant agir l'alcool absolu sur les chlorures volatils et décomposables par l'eau, plusieurs acides minéraux ne peuvent pas donner des éthers analogues.

183. — Action de l'acide borique sur l'alcool et sur l'esprit de bois; par M. Ebelmen (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1202).

L'alcool distillé sur l'acide borique en entraîne des proportions notables; les éléments de l'alcool et de l'acide borique peuvent en outre se combiner pour former un véritable *éther borique*. Voici quelle méthode a été suivie par M. Ebelmen pour préparer cette combinaison : on mêle ensemble des poids égaux d'acide borique fondu, réduit en poudre fine, et d'alcool absolu; on obtient bientôt un dégagement considérable de chaleur. En cherchant à chasser l'alcool par la distillation, on trouve que la température peut s'élever, dans l'intérieur de la cornue, bien au delà du point d'ébullition de l'alcool, avant que tout le liquide ait disparu. En arrêtant la distillation vers 110 degrés, puis traitant la masse refroidie par l'éther anhydre, décantant la solution éthérée et la chauffant progressivement au bain d'huile jusqu'à 200 degrés, on obtient, pour résidu de cette distillation, un liquide visqueux qui donne à cette température des fumées blanches assez abondantes à l'air, et qui se solidifie par le refroidissement.

Ce composé se rapproche beaucoup, par ses propriétés physiques, de l'acide borique et des borates métalliques, qui prennent, comme on sait, l'état vitreux par la fusion. C'est un véritable verre transparent, mais un verre déjà un peu mou à la température ordinaire, et qui peut se tirer en fils très-déliés vers 40 ou 50 degrés; il a une faible odeur éthérée, une saveur brûlante. Placé sur la peau, il y occasionne une impression très-sensible de chaleur, et se transforme bientôt en une poussière blanche d'acide borique. Il blanchit

également à l'air ; mais cette altération n'est que superficielle pour les fragments d'un certain volume.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose vers 300 degrés, en produisant un dégagement abondant d'un gaz qui présente tous les caractères du gaz oléfiant. Ce gaz brûle avec une flamme verte, ce qui tient à ce qu'il entraîne une certaine quantité d'éther borique non décomposé; mais l'addition d'un peu d'eau lui fait perdre cette propriété.

Ce mode de décomposition de l'éther borique permet de préparer avec facilité le gaz oléfiant. En chauffant dans un ballon un mélange de 3 parties d'acide borique fondu, et de 1 partie d'alcool absolu, on obtient un dégagement abondant et régulier de gaz oléfiant, sans que la masse se charbonne. L'acide borique monohydraté, qui se forme dans cette décomposition de l'alcool, n'abandonne son eau qu'à une température plus élevée.

Trituré dans l'eau tiède, l'éther borique se décompose avec un dégagement considérable de chaleur, en acide borique et en alcool. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther; l'eau fait prendre en masse ces dissolutions. Quand on distille une solution alcoolique d'éther borique, l'alcool distillé entraîne une quantité très-notable de ce corps, qui lui donne la propriété de brûler avec une flamme verte et de se troubler par l'eau.

Les résultats de l'analyse de ce corps se rapprochent beaucoup de ceux qui correspondraient à la formule $2(BO^3)C^4H^5O$. La composition de ce corps permettra de fixer le véritable équivalent de l'acide borique, en montrant que le borax $2(BO^3)NaO$ est un sel neutre.

L'action de l'acide borique sur l'esprit de bois est tout à fait comparable à celle qu'il exerce sur l'alcool; mais M. Ebelmen n'a pas encore isolé et examiné le produit qui se forme.

184. — Recherches relatives à l'action du chlore sur les éthers carbonique et succinique; par M. A. Cahours (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 201).

L'éther carbonique soumis à l'action du chlore, et exposé à la lumière diffuse, éprouve la même modification que les éthers composés examinés par M. Malaguti, CO^2, C^4H^5O, devient $CO^2, C^4H^3Cl^2O$.

Lorsque l'action du chlore se continue sous l'influence de la lumière solaire, tout l'hydrogène est enlevé. On obtient alors une masse blanche et cristalline qui renferme CO^2, C^4Cl^5O.

L'éther succinique, soumis aux mêmes épreuves, perd d'abord 2 équivalents d'hydrogène : la perte totale, après une insolation convenable, correspond à un arrangement de l'éther perchloré qui se représente par : $C^8Cl^3O^5 + 2C^4Cl^5O + HO$.

Il paraît que l'acide succinique doit être considéré comme tribasique, et que la chaleur, en lui enlevant de l'eau, le modifie à la manière de l'acide phosphorique. C'est également de l'éther succinique tribasique qui se forme lorsqu'on dirige un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide succiniqne monohydraté dans l'alcool absolu.

L'acide succinique hydraté doit par conséquent se représenter par : $C^8H^3O^5$, 3HO et l'acide supposé anhydre par $C^8H^3O^5$, HO.

M. Fehling est arrivé, par l'étude de l'acide sulfosuccinique et des succinates, à considérer de même la constitution de l'acide succinique.

M. Cahours remarque, en terminant ce travail, que les acides organiques volatils peuvent se diviser en trois catégories : 1° acides à 4 équivalents d'oxygène : acides formique, acétique, valérique, benzoïque etc., perdant tout leur oxygène à l'état d'acide carbonique en présence d'un excès de base, et abandonnant le reste de leurs éléments à l'état d'hydrogène carboné ; 2° acides à 6 équivalents d'oxygène ; acides salicylique, anisique, etc., dont les éthers constituent de véritables acides ; 3° acides à 8 équivalents d'oxygène : acides succinique, subérique, etc., jouant le rôle d'acides tribasiques.

185. — Recherches sur les produits dérivés de l'éther acétique par l'action du chlore, et en particulier sur l'éther acétique perchloruré; par M. F. Leblanc (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 197).

M. Leblanc a reconnu que l'action directe du chlore sur l'éther acétique donnait naissance à des produits complexes, lorsqu'on voulait pousser l'action plus loin et plus énergiquement que M. Malaguti ne l'avait tenté. Par une insolation vive avec un excès de chlore, l'action peut aller jusqu'à produire un dépôt de charbon et une détonation. En commençant l'action à l'ombre et en la continuant au soleil, on obtient d'abord de l'acide acétique, de l'éther chlorhydrique et de l'éther acétique bichloruré, et par suite

de l'acide chloracétique, du sesquichlorure de carbone et de l'acide oxalique.

M. Leblanc a suivi l'action du chlore isolément sur l'éther acétique bichloruré de M. Malaguti :

$$C^4H^3O^3 + C^4H^3Cl^2O$$

La réaction n'atteint ses dernières limites que par le concours d'un soleil d'été et d'une chaleur de + 110 degrés.

On obtient de l'acide chloracétique, du sesquichlorure de carbone, et une huile particulière qui constitue l'acide acétique perchloruré.

Comme ce dernier produit est insoluble dans l'eau, on le sépare, par des lavages rapides, de l'acide chloracétique; et, comme il ne bout qu'à + 245, on le sépare du sesquichlorure de carbone par une application convenable de la chaleur.

Tout l'hydrogène de l'éther acétique se trouve remplacé par du chlore, équivalent pour équivalent.

Le nouveau composé se représente ainsi, par :

$$C^8Cl^8O^4.$$

Un courant de chlore le décompose à 120 degrés et produit du sesquichlorure de carbone : M. Leblanc admet que, dans cette réaction, le chlore agit à l'égard de l'oxygène comme à l'égard de l'hydrogène et en prend la place. Mais il serait possible qu'au lieu de cette substitution peu ordinaire, le chlore amenât un dédoublement, à la suite duquel se produirait de l'acide chloroxicarbonique et du sesquichlorure de carbone :

$$C^8Cl^8O^4 + 2Cl = C^4Cl^6 + C^4O^4Cl^4.$$

L'éther acétique perchloruré se décompose presque instantanément au contact des lessives alcalines en acide chloracétique; l'eau opère la même décomposition, mais avec lenteur.

M. Leblanc a soumis l'éther chloracétique provenant de l'acide chloracétique de M. Dumas, à l'action du chlore, sous l'influence combinée du soleil et de la chaleur : il a obtenu un produit semblable au précédent, se représentant par :

$$C^8Cl^8O^4.$$

En partant de l'éther chloruré de M. Malaguti, M. Leblanc a obtenu, dans une expérience qui a duré plusieurs mois de l'hiver, un produit cristallin, qu'il n'est point parvenu à reproduire depuis. Ce composé se représentait par de l'éther acétique chloruré, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène avait résisté à l'action du chlore :

$$C^8HCl^7O^4 \text{ (1)}.$$

Il existe encore plusieurs produits intermédiaires analogues à ceux qui ont été signalés par M. Regnault, dans l'étude des éthers chlorés. M. Leblanc ne les a point obtenus à l'état d'isolement parfait, mais il a reconnu, par des analyses nombreuses, que le chlore se substituait toujours rigoureusement à l'hydrogène.

Ces composés sont détruits par les liqueurs alcalines en produisant de l'acide chloracétique, et des produits chlorurés dont l'étude n'a pas été suivie.

186.— Recherches sur les éthers chlorés; par M. MALAGUTI (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 577).

M. Malaguti a reconnu que, dans le cas où l'éther sulfurique se transforme en sesquichlorure de carbone, ce dernier est toujours accompagné proportionnellement par un nouveau corps complémentaire, liquide, volatil, fumant, bouillant entre 100 et 105 degrés, d'une odeur suffocante et insupportable, neutre, tachant la peau en blanc et la cautérisant à la longue. Ce liquide a la composition de l'aldéhyde, avec cette différence qu'il contient du chlore au lieu d'hydrogène; c'est à cause de sa composition et de ses propriétés chimiques que M. Malaguti l'appelle *aldéhyde chloré* = $C^4Cl^4O^2$.

« L'aldéhyde chloré, versé dans l'eau, tombe au fond comme une huile éthérée, mais peu à peu il se dissout, en se décomposant, en acide chloracétique et en acide chlorhydrique,

$$C^4Cl^4O^2 + 2HO = C^4Cl^3HO^4 + HCl.$$

« L'aldéhyde chloré, mis en contact avec l'alcool absolu développe

(1) L'éther chloracétique, traité à l'ombre par un excès de chlore, fournit un produit liquide qui a offert à M. Leblanc la même composition que ce dernier composé cristallin.

une grande élévation de température; il y a formation d'éther chloracétique et d'acide chlorhydrique.

$$C^4Cl^4O^2 + C^4H^6O^2 = C^8Cl^3H^5O^4 + HCl.$$

« La production simultanée du sesquichlorure de carbone et de l'aldéhyde chloré est expliquée par l'équation suivante, en supposant un dédoublement de l'éther perchloré :

$$2C^4Cl^5O = \left| \begin{array}{l} C^4Cl^6 \\ C^4Cl^4O^2. \end{array} \right.$$

« L'éther perchloré, exposé à une température de + 300 degrés environ, se décompose, d'une manière très-nette, en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré.

« En traitant par l'eau le produit brut de la décomposition ignée de l'éther perchloré, on a, d'un côté, du sesquichlorure de carbone, et d'un autre côté, de l'acide chloracétique; on voit que rien n'est plus facile que la préparation de l'acide chloracétique. Que l'on traite l'éther sulfurique par du chlore, sous l'influence de la lumière directe, si l'on obtient de l'éther perchloré, on n'a qu'à distiller ce produit, traiter par de l'eau le produit de la distillation. D'après la théorie, on obtiendra, pour 100 grammes d'éther perchloré 39 grammes d'acide chloracétique cristallisé ; si, au contraire, on obtient du sesquichlorure de carbone, on n'a qu'à expulser le chlore en excès, traiter par l'eau le produit brut, pour obtenir une dissolution d'acide chloracétique et d'acide chlorhydrique, tous les autres produits bruts étant insolubles dans l'eau. Par l'action du vide, en présence de l'acide sulfurique et de la potasse, on obtiendra une belle cristallisation d'acide chloracétique.

« Le potassium agit sur l'éther perchloré avec une violence extrême; mais cela n'a lieu qu'à une température voisine de celle de sa décomposition.

« Le chlore, le gaz ammoniac, les acides azotique et chlorhydrique sont sans action sur l'éther perchloré.

« L'acide sulfurique agit avec une lenteur extrême, mais d'une manière remarquable, à + 240 degrés, il y a dégagement de vapeurs qui, condensées dans l'eau, produisent une dissolution d'acide chloracétique, sulfurique et chlorhydrique. La théorie indique la réaction suivante :

$$C^4Cl^5O + SHO^4 = C^4Cl^4O^2 + HCl + SO^3.$$

« L'éther perchloré, soumis à l'action du monosulfure de potassium, perd 2 molécules de chlore et il se forme un nouveau corps que M. Malaguti appelle *chloroxéthose*, dont la composition est celle de l'éther perchloré, moins 2 molécules de chlore = C^4Cl^3O.

« Le chloroxéthose est liquide, rappelant tant soit peu, par son odeur, les fleurs de *spiræa-ulmaria;* sa densité, déterminée à + 21 degrés, est égale à 1,654. Il entre en ébullition à + 210 en se colorant un peu; il se conserve très-bien sous l'eau, mais point à l'air.

« Sa formation est expliquée d'une manière très-simple :

$$C^4Cl^5O + 2SK = C^4Cl^3O + 2ClK + 2S.$$

« Le chloroxéthose, exposé dans une atmosphère de chlore à l'action de la lumière directe, se transforme de nouveau en éther perchloré.

« Le chloroxéthose, exposé à la lumière directe, dans une atmosphère de chlore, sous une couche d'eau, se transforme en éther perchloré, avec production d'acide chloracétique et d'acide chlorhydrique. Tout porte à faire croire que, dans ce cas, la formation de l'éther chloracétique est due à l'action de l'eau sur une portion de l'éther perchloré naissant,

$$C^4Cl^5O + 3HO = C^4Cl^3HO^4 + 2HCl.$$

C'est ainsi que se comporte le chlorure de carbone ou chloréthose C^4Cl^4, lorsqu'on le met dans les mêmes conditions. Il résulte des expériences de M. Kolbe, de Marbourg, qu'il se forme du sesquichlorure de carbone et de l'acide chloracétique.

« Le chloroxéthose, mêlé à du brome et exposé à la lumière solaire, se solidifie et prend la même forme géométrique que l'éther perchloré. La densité de ce nouveau corps, déterminée à + 18 degrés, est égale à 2,500 ; il fond à + 96 et se décompose à + 180. L'analyse conduit à cette formule $C^4Cl^3OBr^2$.

« C'est encore ainsi que le chlorure de carbone C^4Cl^4, ou chloréthose, se comporte lorsqu'on l'expose avec du brome à la lumière directe, il cristallise presque instantanément et donne naissance à un corps ayant la même forme cristalline que le sesquichlorure de

carbone de Faraday, d'une densité égale à 2,3, à la température de + 21 degrés, se volatilisant vers 100° et se décomposant à 200° environ, sa composition peut être représentée par $C^4Cl^4Br^2$. »

En résumé, M. Malaguti obtient les combinaisons suivantes que nous inscrivons avec les dénominations qu'il leur assigne :

1° $C^4Cl^2O^2$, Cl^2 aldéhyde chloré ;

2° C^4Cl^3O chloroxéthose ;

3° C^4Cl^3O, Cl^2 chlorure de chloroxéthose obtenu par l'union directe du chlore avec le produit n° 2, identique avec l'éther perchloré de M. Regnault ;

4° C^4Cl^3O, Br^2 bromure de chloroxéthose ;

5° C^4Cl^4, Br^2 bromure de chloréthose, obtenu par l'union directe de Br^2 avec C^4Cl^4.

187. — Sur quelques composés de chlorure de carbone ; par M. H. Kolbe (de Marbourg) (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 339).

En traitant le sulfure de carbone par l'eau régale, M. Berzélius a découvert une combinaison particulière qui peut se représenter par CCl^2, SO^2, combinaison de perchlorure de carbone et d'acide sulfureux. La même combinaison a été obtenue par M. Kolbe dans l'action du chlore humide sur le sulfure de carbone.

Le sulfite de perchlorure de carbone CCl^2, SO^2 s'attaque à chaud par une dissolution alcaline et fournit un sel particulier, dans lequel se trouve un acide énergique, assez puissant pour déplacer l'acide hydrochlorique de ses combinaisons. Cet acide, dont tous les sels sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, est solide, cristallisable en petits prismes déliquescents et volatils sans décomposition ; il se représente par :

$$C^2Cl^3O, 2SO^2, HO.$$

2 molécules de sulfite de perchlorure de carbone s'unissent et changent 1 équivalent de chlore contre 1 équivalent d'oxygène.

Le sulfite de perchlorure de carbone cède 1 équivalent de chlore au protochlorure d'étain, à l'hydrogène sulfuré et à l'acide sulfureux ; il devient CCl, SO^2 : ce composé est susceptible de reprendre du chlore et de régénérer du sulfite de perchlorure.

Le composé précédent CCl, SO^2, double sa molécule en présence d'une solution alcaline, fixe 2 équivalents d'eau et constitue alors

un acide nouveau qui se représente par : $C^2Cl^2, 2SO^2, 2HO$. 1 équivalent d'eau peut être remplacé par les bases.

Le chlorure de carbone CCl, renfermé dans un flacon rempli de chlore, et exposé, sous une couche d'eau, à l'action de la lumière directe du soleil se change en quelque temps en perchlorure solide; la couche d'eau qui surnage contient de l'acide hydrochlorique et de l'acide chloracétique.

On peut expliquer cette réaction, en admettant que dans les conditions précédentes, 2 molécules de sesquichlorure de carbone C^2Cl^3, fixent 4 molécules d'eau et en même temps échangent 3 molécules de chlore contre 3 molécules d'oxygène :

$$2C^2Cl^3 + 4HO = C^4Cl^3O^3, HO + 3HCl.$$

Il a été constaté par des expériences comparatives que le perchlorure de carbone solide est incapable de décomposer l'eau dans les mêmes circonstances.

188. — De l'action de l'ammoniaque sur l'éther butyrique; par M. G. Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 949).

L'ammoniaque réagit avec lenteur sur l'éther butyrique. En introduisant dans un flacon bien bouché 1 partie d'éther et 5 à 6 parties d'ammoniaque, l'action n'est complète qu'après huit ou dix jours même en agitant fréquemment. L'éther qui surnageait d'abord disparaît entièrement; on évapore alors le liquide au tiers de son volume primitif et la *butyramide* cristallise en tables nacrées d'un blanc éclatant.

Elle est incolore, transparente, inaltérable à l'air, d'une saveur sucrée et fraîche, suivie d'un arrière-goût amer, fusible à + 115 degrés et volatile sans résidu; elle est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid et se dissout également dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution aqueuse est décomposée à chaud par l'hydrate de potasse en butyrate alcalin et en ammoniaque. La composition de la butyramide se représente par du butyrate d'ammoniaque moins de l'eau :

$$C^8H^7O^3 + AzH^3, HO = C^8H^7O^2, AzH^2 + H^2O^2.$$

Butyrate d'ammoniaque — butyramide — eau.

189.— Sur le sulfure double de carbone et d'éthyle; par M. SCHWEIZER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 254).

Le sulfure double de carbone et d'éthyle ne se produit pas directement. M. Schweizer l'a obtenu en faisant arriver des vapeurs de chlorure d'éthyle sur du sulfocarbure de potassium : il se forme du chlorure de potassium, qui se sépare par la cristallisation, et le nouveau composé en question ($KS + CS^2, + C^4H^5Cl = C^4H^5S + CS^2, + KCl$).

Le sulfure double de carbone et d'éthyle est liquide, plus pesant que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il est jaune, d'une odeur d'ail et d'une saveur sucrée qui rappelle celle de l'anis. Il se colore en rouge foncé sous l'influence de la chaleur, commence à bouillir vers 16 degrés, et brûle avec une flamme bleue. Sa composition est représentée par la formule : $C^5H^5S^3 = C^4H^5S + CS^2$.

190. — De la préparation du xanthogénate de potasse et de ses produits de décomposition au moyen de la chaleur; par M. SACC (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 345).

La méthode proposée par M. Sacc pour préparer le xanthogénate de potasse, consiste à traiter par un excès de sulfure de carbone une solution saturée de potasse pure dans l'alcool absolu. A l'instant du mélange, la liqueur se prend en une masse de cristaux aciculaires, jaunâtres, qu'on lave rapidement à l'alcool et qu'on dessèche sur l'acide sulfurique.

Le xanthogénate de potasse se décompose en présence de l'eau, déjà au-dessous de + 100 degrés, en sulfocarbure de potassium, en alcool, en hydrogène sulfuré et en acide sulfurique; à + 100 degrés il se décompose en alcool, en sulfure de carbone, en monosulfure de potassium, en hydrogène sulfuré, en eau et en acide carbonique.

Soumis à la distillation sèche, le xanthogénate de potasse donne, depuis + 100 degrés jusqu'à la chaleur rouge, du mercaptan, du sulfure de carbone, de l'eau, de l'oxyde de carbone, du deutosulfure de potassium et du charbon.

191. — Note sur l'acide chloracétique; par M. MELSENS (*Annales de chim. et de phys.*, t. X, p. 233).

M. Melsens est parvenu à régénérer l'acide acétique en partant de

l'acide chloracétique. Le résultat s'obtient à l'aide d'un amalgame de potassium contenant environ 150 parties de mercure pour 1 de potassium. On verse cet amalgame dans une dissolution aqueuse d'acide chloracétique ou de chloracétate de potasse; au moment du mélange, la température s'élève considérablement; si la dissolution aqueuse est concentrée, on voit se former un sel en très-grande abondance; la liqueur acide ou neutre d'abord, prend une forte réaction alcaline, et si l'on a soin d'employer un léger excès d'acide chloracétique en rapport avec la quantité de potassium de l'amalgame, il ne se dégage pas une trace de gaz pendant la durée de l'action qui se termine complétement en un temps très-court. On fait passer un courant d'acide carbonique dans le liquide qui surnage le mercure pour saturer la potasse caustique qui s'y trouve, puis on l'évapore à siccité : en traitant la masse saline à plusieurs reprises par de l'alcool, on obtient enfin un sel qui possède tous les caractères de l'acétate de potasse; le résidu salin, insoluble dans l'alcool, contient une très-grande quantité de chlorure de potassium et de carbonate de potasse.

La réaction de M. Melsens laisserait quelques doutes dans l'esprit s'il n'assurait qu'il a retiré une quantité d'acide acétique proportionnelle à la quantité d'acide chloracétique employée; et s'il n'ajoutait que le chloracétate de potasse dont il a fait usage, a été analysé par M. Dumas. Il serait possible, en effet, que l'action du chlore sur l'acide acétique laissât des composés intermédiaires, sans doute analogues à l'acide chloracétique, et à l'aide desquels on reproduirait facilement l'acide primitif. L'on comprend, en outre, avec quelle promptitude une masse alcaline, comme celle qui provient de l'action de l'amalgame sur la solution aqueuse d'acide chloracétique, peut produire de l'acide acétique au contact de l'alcool. L'alcool lui-même peut contenir de l'éther acétique qui fournirait sans peine de l'acétate dans les conditions qui ont été décrites.

En supposant que M. Melsens se soit mis à l'abri de ces différentes causes d'erreur, l'expérience très-remarquable dont il expose les résultats s'ajoute aux faits encore trop peu nombreux dans lesquels on modifie les substances organiques par voie de réduction. L'action du potassium sur l'oxyde de carbone, la production des acides croconique et rhodizonique démontrent qu'il est possible de s'engager dans cette voie curieuse, et d'ouvrir ainsi une nouvelle série de transformations organiques.

192. — Mémoire sur l'acide sulfacétique; par M. Melsens (*Mémoires de l'Académie royale de Bruxelles*, t. XVI; *Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 370).

On obtient cet acide en faisant réagir à chaud l'acide sulfurique anhydre sur l'acide acétique monohydraté; on traite par du carbonate de baryte, on décompose le sel de baryte brut par l'acide sulfurique, puis on sature l'acide sulfacétique par l'oxyde d'argent qui fournit un sel cristallisé.

L'acide sulfacétique, qu'on peut séparer dans un grand état de pureté, en décomposant le sel d'argent ou de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré, peut cristalliser sous forme d'aiguilles ou de fibres soyeuses.

Cet acide est déliquescent; il fond à $+ 62°$, et cristallise par le refroidissement; chauffé à $+ 100°$, et maintenu quelque temps à cette température, il ne cristallise plus que partiellement : à $+ 160°$, il dégage une odeur de caramel qui rappelle l'acide tartrique. Vers $+ 200°$, sa décomposition est complète.

Sa saveur franchement acide rappelle la saveur des acides citrique et tartrique.

L'acide cristallisé a été représenté par M. Melsens de la manière suivante :

$$\begin{array}{l} C^4H^2O^3, SO^3 + 2HO + 3aq. \\ \quad SO^2 \end{array}$$

Cet acide devient opaque dans le vide au-dessus de l'acide phosphorique anhydre, et perd alors 1 équivalent d'eau.

$$\begin{array}{l} C^4H^2O^3, SO^3 + 2HO + 2aq. \\ \quad SO^2 \end{array}$$

L'acide sirupeux, retiré du vide où il reste quelquefois longtemps à l'état liquide, paraît contenir 2 équivalents d'eau de plus que le dernier, et constituer ainsi un état d'hydratation particulier.

Les sulfacétates de soude, de potasse, d'ammoniaque, de baryte, de chaux, de fer, de mercure et d'argent, sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool.

M. Melsens donne les formules suivantes pour plusieurs sulfacétates soumis à l'analyse :

Sulfacétate de potasse : $C^4H^2O^3, SO^3, 2KO + 2HO.$
SO^2

Sulfacétate de baryte : $C^4H^2O^3, SO^3, 2BaO + 3HO.$
SO^2

Sous une autre forme cristalline : $C^4H^2O^3, SO^3, 2BaO + 2HO.$
SO^2

Le sulfacétate de baryte se présente sous divers aspects, et possède de singulières propriétés dans ses rapports avec l'eau. Ne serait-il pas possible que la baryte existât dans ce sel sous les deux états qui en font presque deux bases distinctes : anhydre BaO, ou bien unie à 1 équivalent d'eau BaO, HO ?

Sulfacétate de plomb : $C^4H^2O^3, SO^3 + 2PbO + 2HO.$
SO^2

d'argent : $C^4H^2O^3, SO^3, + 2AgO + 2HO.$
SO^2

L'acide vinique paraît pouvoir exister aussi ; il se produirait lorsqu'on décompose, par un courant de gaz acide chlorhydrique sec, le sulfacétate d'argent suspendu dans l'alcool absolu.

Il se représenterait par :

$$C^4H^2O^3, C^4H^5O, HO.$$
$$SO^2$$

Il est à remarquer qu'en ajoutant aux éléments de l'acide sulfacétique les 2 équivalents d'eau qu'on retrouve dans la constitution de tous les sulfacétates, et en faisant disparaître la disposition moléculaire figurée dans la formule de M. Melsens, on représenterait très-simplement l'acide sulfacétique par 1 équivalent d'acide acétique et 2 équivalents d'acide sulfurique :

$$C^4H^2O^3, SO^3, 2HO + 2aq. = C^4H^4O^4 + 2SO^3 + 2HO.$$
$$SO^2$$

La formule de M. Melsens paraît fondée surtout sur la réaction qui s'opère entre les deux acides et sur le dégagement de l'acide carbonique ; mais, si l'on en juge à la lecture du travail de M. Melsens, cette réaction ne paraît pas s'accomplir avec une parfaite netteté. L'acide sulfacétique est-il d'ailleurs le seul produit de la réaction ? M. Melsens lui-même paraît soupçonner l'existence d'un autre composé acide.

193. — Note sur la fabrication de l'acide acétique; par M. Melsens (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 611).

M. Melsens a mis à profit certaines propriétés du biacétate de potasse pour la préparation de l'acide acétique monohydraté.

Le biacétate de potasse s'obtient en sursaturant l'acétate de potasse par de l'acide acétique distillé, évaporant et laissant cristalliser. Sa forme cristalline varie; tantôt à l'état d'aiguilles prismatiques, tantôt à l'état de lamelles, il offre une composition constante qui s'exprime par : $C^4H^3O^3$, KO, $C^4H^4O^4$.

Il est très-déliquescent, sans l'être autant que l'acétate neutre. On peut le chauffer à $+120$ degrés dans le vide, sans qu'il perde plus de 2 ou 3 millièmes de son poids. Il fond à $+148$, entre en ébullition à $+200$, et abandonne alors de l'acide acétique cristallisable. Son point d'ébullition s'élève successivement jusqu'à $+300$ degrés. On s'arrête alors, sous peine d'obtenir des produits de décomposition.

Ce procédé fournit, en acide acétique monohydraté, le tiers du poids du biacétate employé.

Lorsqu'on distille un excès d'acide acétique moyennement dilué sur de l'acétate neutre de potasse, l'acide acétique se fixe sur le sel; la distillation sépare d'abord une partie très-aqueuse, et l'acide qui distille ensuite, devient de plus en plus concentré jusqu'à ce qu'il arrive à la composition de l'acide acétique monohydraté. M. Melsens pense que cette propriété peut devenir d'une application industrielle, et conduire sans difficulté à obtenir un acide très-concentré. On comprend que la même quantité d'acétate neutre de potasse pourrait servir indéfiniment à la rectification d'un acide aqueux. Il y a cependant une limite qui se trouve dans une proportion d'eau trop forte : la vapeur d'eau décompose en effet le biacétate de potasse, qui peut céder ainsi de l'acide acétique à la distillation.

194. — Recherches sur la densité de vapeur de l'acide acétique à diverses températures; par M. Aug. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 771).

M. Cahours a reconnu que l'anomalie offerte par la densité de

vapeur de l'acide acétique, prise à une température de 150 degrés, disparaît si l'on opère à une température plus haute; ainsi à + 219° et + 231°, l'équivalent de l'acide représente 4 vol. de vapeur, et la densité de celle-ci s'exprime par 2,09; tandis qu'à + 152°, elle se représente par 2,78.

M. Cahours s'est assuré que l'acide acétique, qui avait supporté cette température de + 219° + 231°, n'était nullement altéré.

195. — Note sur la densité des vapeurs d'acide acétique, d'acide formique et d'acide sulfurique concentrés; par M. Bineau (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p 767).

M. Bineau a constaté par de nouvelles expériences que l'équivalent de l'acide acétique monohydraté doit être divisé par trois pour correspondre à la densité de sa vapeur. Le rapport particulier de l'équivalent avec le poids de la vapeur acétique avait été annoncé, comme on le sait, par M. Dumas. L'acide formique monohydraté, réduit en vapeur à une température de + 118, et l'acide sulfurique monoatomique ont aussi fourni à M. Bineau des résultats qui lui permettent de conclure que la vapeur de ces acides est dans le même cas que la vapeur de l'acide acétique, dont l'équivalent représente 3 volumes de vapeur.

196. — Éclairage par l'alcool. Rapport de M. V. Audouard, fils (*Journ. de chim. médicale*, 2e série, t. IX, p. 717).

M. Audouard se livre à une discussion très-détaillée des différentes questions relatives à l'éclairage par le mélange d'alcool et d'essence de térébenthine. Ce travail renferme des documents utiles qui s'appliquent surtout au point de vue pratique et économique; il n'entre pas dans notre plan d'exposer les recherches de cette nature; aussi nous bornerons-nous à les signaler comme une source bonne à consulter au besoin.

197. — Recherches chimiques sur le salicylate de méthylène et l'éther salicilyque; par M. A. Cahours (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 327).

L'étude d'une huile récemment introduite dans la parfumerie européenne a conduit M. Cahours à l'un des travaux les plus remar

quables qui aient été depuis longtemps exécutés en chimie organique. Il était difficile d'arriver par l'examen d'une seule substance à des rencontres plus nombreuses, plus intéressantes, plus inattendues. Ainsi cette huile qu'on désigne sous le nom de *Vintergreen*, et qui est fournie par une plante de la famille des bruyères, connue sous le nom de *Gaultheria procumbens*, peut donner naissance aux produits de l'esprit de bois, de la salicine, de l'indigo et de l'essence d'anis. Des travaux récents ont appris quelle était la facilité de transformation de ces dernières substances, et quelles relations étendues elles possédaient elles-mêmes. Tous ces rapports admirables sont indiqués par M. Cahours avec une netteté où l'esprit et la curiosité trouvent une entière satisfaction.

L'huile de Gaultheria procumbens provient surtout de la Nouvelle-Jersey, où la plante qui la fournit existe en grande abondance. Elle est toute formée dans les fleurs d'où on peut l'extraire directement par la macération dans l'alcool ou l'éther.

L'huile brute a une couleur ambrée, mais une seule distillation la rend incolore : son odeur est forte, suave et persistante : sa densité est de 1,18. C'est la plus lourde des huiles connues. Elle fournit à + 200 degrés une huile particulière plus légère que l'eau, offrant la composition de l'essence de térébenthine. Ce premier produit qu'on purifie très-bien par des distillations fractionnées et par des lavages à l'eau, ne paraît intéresser que par son isomérie avec l'essence de térébenthine : il ne forme guère qu'un dixième de l'huile brute. M. Cahours ne lui a pas consacré une longue attention.

Le reste de l'huile est constitué par une substance particulière qui distille à + 222, et qui fait le principal objet du travail de M. Cahours.

L'huile pesante de Gaultheria, soluble dans l'alcool et dans l'éther, est peu soluble dans l'eau ; soumise à l'analyse, elle a donné la composition du salicylate de méthylène :

$$C^{16}H^{8}O^{6} = C^{14}H^{5}O^{5} + C^{2}H^{3}O.$$

L'étude de cette substance n'a pas tardé à démontrer qu'il y avait identité entre l'éther artificiel et l'huile naturelle. Le salicylate de méthylène a reproduit l'huile pesante de Gaultheria ; l'huile pesante de Gaultheria décomposée par la potasse a fourni du salicylate de potasse et de l'alcool méthylique.

La densité de vapeur de l'éther artificiel et de l'huile naturelle se représente par : 4 volumes = 5,32.

Action des alcalis hydratés sur l'huile pesante de Gaultheria ou salicylate de méthylène.

L'huile de Gaultheria n'est pas transformée de suite en éther et en acide par les dissolutions aqueuses de potasse ou de soude. Au premier contact, l'huile se combine de toutes pièces comme le pourrait faire un acide, et fournit des sels régulièrement constitués. Un contact prolongé amènerait la destruction finale ordinaire aux éthers.

Les gaulthérates alcalins (c'est ainsi que M. Cahours désigne la combinaison de l'huile avec les alcalis), sont solubles et donnent naissance par double décomposition à des gaulthérates de baryte, de cuivre et de plomb, qui sont insolubles.

Le gaulthérate de potasse se décompose avec facilité par la chaleur, lorsqu'il est encore humide ; il laisse alors dégager de l'esprit de bois et se transforme en salicylate de potasse.

Sa composition se représente par : $C^{16}H^{7}O^{5} + KO + \frac{1}{2} HO$.

Le gaulthérate de baryte se représente par : $C^{16}H^{7}O^{5} + BaO, HO$.

Ce sel se détruit par la distillation en carbonate de baryte et en anisole.

Action du brome et du chlore

L'huile de Gaultheria soumise à l'action ménagée du brome, perd un équivalent d'hydrogène, le remplace par un équivalent de brome, et se modifie ainsi par substitution. Dans cet état, l'huile conserve les fonctions d'acide à l'égard des alcalis. Si l'on fait intervenir la chaleur, le composé bromé se décompose, produit de l'esprit de bois et de l'acide salicylique monobromé, qui reste combiné à l'alcali. Ainsi le brome porte son action sur l'acide et laisse l'éther intact.

L'action prolongée du brome, et poussée jusqu'à ses dernières limites par une forte insolation, conduit à un produit final où 2 équivalents d'hydrogène ont disparu, et se trouvent remplacés par 2 équivalents de brome. L'altération porte encore ici sur l'acide, tandis que l'éther méthylique, à la faveur de la combinaison, reste inattaqué.

Le chlore agit comme le brome, respecte les mêmes limites, et laisse les molécules disposées dans le même ordre. C'est, on le voit,

un fait très-différent de celui qui a été observé par M. Malaguti, dans son beau travail sur les éthers composés.

En définitive, le brome et le chlore donnent les produits suivants, lorsqu'ils exercent leur action sur l'huile pesante de Gaultheria :

$$C^{16}H^7BrO^6 = C^{14}H^4BrO^5 + C^2H^3O$$
$$C^{16}H^6Br^2O^6 = C^{14}H^3Br^2O^5 + C^2H^3O$$
$$C^{16}H^7ClO^6 = C^{14}H^4ClO^5 + C^2H^3O$$
$$C^{16}H^6Cl^2O^6 = C^{14}H^3Cl^2O^5 + C^2H^3O.$$

Ces différents produits conservent la faculté de se combiner en entier aux bases alcalines, aussi bien que le salicylate de méthylène. L'ammoniaque les convertit, avec le temps, en produits nouveaux qui entrent dans l'ordre des amides.

Action de l'acide nitrique.

Lorsqu'on traite le salicylate de méthylène par l'acide nitrique fumant, en ayant soin de refroidir et de modérer l'action, on obtient un premier produit jaune, cristallin, qui offre toutes les propriétés de l'anibate ou indigotate de méthylène et qui possède d'ailleurs la même composition :

$$C^{16}H^7AzO^{10} = C^{14}H^4O^9Az + C^2H^3O.$$

Acide anilique. — Éther méthylique.

Dans son premier contact avec les bases, cet éther joue le rôle d'acide; il se décompose entièrement, par la chaleur, en anilate alcalin et en esprit de bois.

M. Cahours n'a rien négligé pour établir cette similitude d'une manière certaine, ainsi que celles qui seront exposées plus loin.

Lorsqu'on traite l'anilate de méthylène par une nouvelle quantité d'acide nitrique fumant, on obtient un nouveau composé éthéré de la série méthylique, dont l'acide peut se représenter par de l'acide salicylique, dans lequel $1\frac{1}{2}$ équivalent d'hydrogène est remplacé par $1\frac{1}{2}$ équivalent d'acide hypoazotique. L'action ultime de l'acide nitrique s'arrête à une production d'acide carbazotique.

Action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque ne se combine pas à la manière de la potasse et de

la soude : lorsqu'on fait un mélange de 1 volume de salicylate de méthylène et de 5 à 6 volumes d'une solution d'ammoniaque concentrée, on voit l'huile disparaître peu à peu. Au bout de quelques jours, le liquide donne par l'évaporation des cristaux qui se représentent par :

$$C^{14}H^{7}AzO^{4}.$$

C'est un produit identique par sa composition avec l'acide anthranilique, obtenu par M. Fritzsche dans la réaction de la potasse sur l'indigo : ce dernier produit est en effet de la salicylamide jouant le rôle d'acide, à l'égard des bases. Ainsi l'acide salicylique forme des composés acides dans sa combinaison avec l'éther méthylique, avec l'éther éthylique, et avec l'ammoniaque.

L'ammoniaque, comme les deux alcools, élimine de l'eau en se combinant.

Action de l'ammoniaque sur l'anilate de méthylène.

L'ammoniaque convertit également l'anilate de méthylène en un produit ammoniacal, avec élimination d'eau ; produit qu'on a désigné jusqu'ici sous le nom d'amide.

Cette combinaison se représente par $C^{14}H^{6}Az^{2}O^{8}$; c'est comme le fait observer M. Cahours, le premier cas de la formation d'une amide aux dépens d'un acide azoté.

Action des alcalis anhydres sur le salicylate de méthylène.

L'anisole qu'on obtient dans la distillation du gaulthérate de baryte se produit en grande quantité lorsqu'on fait tomber l'huile de Gaultheria sur de la chaux ou de la baryte anhydre. On sait que l'anisole est un produit de la distillation de l'acide anisique sur un excès de baryte. L'huile de Gaultheria se trouve ainsi mise en rapport avec les composés qui dérivent de l'essence d'anis.

Comme l'acide anisique est isomère de l'huile de Gaultheria, la décomposition se fait de part et d'autre par élimination d'acide carbonique :

$$C^{16}H^{8}O^{6} = C^{2}O^{4} + C^{14}H^{8}O^{2}.$$

L'acide formobenzoïlique est aussi isomère avec l'acide anisique et l'huile pesante de Gaultheria.

M. Cahours ajoute ici quelques réactions tentées sur l'anisole qu'il a pu se procurer ainsi assez facilement. Il a reconnu que le brome pouvait se substituer à 1 ou 2 équivalents de l'hydrogène contenu dans l'anisole, et que l'acide nitrique fumant y introduisait aussi 1 équivalent d'acide hypoazotique, en remplacement d'un équivalent d'hydrogène. Nous raisonnons ici dans l'hypothèse généralement admise au sujet des composés organiques modifiés par l'acide nitrique; on pourrait supposer que, dans ces diverses réactions, un équivalent d'eau se trouve éliminé, comme dans les réactions de l'éther et de l'ammoniaque. Mais ce serait introduire ici une discussion accessoire que l'examen d'autres travaux amènera nécessairement.

L'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'anisole et donne naissance à un composé dont M. Cahours soupçonne l'analogie avec la sulfobenzide, et en même temps un autre composé acide dans lequel 2 équivalents d'acide sulfurique s'unissent à l'anisole tout entier, comme à l'alcool dans l'acide sulfovinique; cet acide forme avec la baryte un sel cristallisé qui, dans l'état de dessiccation, se représente par : $2SO^3,C^{14}H^8O^2$, BaO.

L'anisole a été distillé sans altération sur l'acide phosphorique anhydre.

M. Cahours a aussi joint à son travail quelques détails sur l'éther salicylique obtenu à l'aide de l'alcool du vin. Il s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 partie $\frac{1}{2}$ d'acide salicylique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique à 66.

Cet éther se combine avec les bases, produit de la salicylamide, au contact de l'ammoniaque, et fournit de l'éther indigotique lors qu'on y verse goutte à goutte l'acide nitrique fumant, en ayant soin d'éviter l'élévation de la température.

Ce dernier éther fournit au contact de l'ammoniaque le même produit que l'éther méthylique, l'anilamide, suivant la dénomination de M. Cahours.

Le brome fournit avec l'éther salicylique de la série de l'éthyle, un produit monobromé ou bibromé, suivant l'intensité de la réaction. L'éther est préservé, comme dans le salicylate de méthylène; l'acide salicylique reçoit seul l'action substitutive du brome.

L'étude de l'huile de Gaultheria restera comme un exemple pré-

cieux des rapports que peuvent provoquer les réactions simples de chimie organique, maniées aujourd'hui dans tous les laboratoires avec la même facilité que les réactions les plus élémentaires de la chimie minérale. C'est là, sans doute, un des progrès les plus incontestables que l'on est appelé à constater dans la marche d'une science. L'huile de Gaultheria fournira aussi, par ses relations étendues, des données intéressantes, lorsque sera venu le moment de discuter solidement la classification des principes organiques.

198. — Mémoire sur l'alcool amylique; par M. Balard (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XII, p. 294).

Les eaux-de-vie de marc possèdent une saveur désagréable qui les font désigner sous le nom d'*esprits mauvais goût.*

En examinant l'huile que l'on peut extraire de ces alcools par une rectification bien entendue, M. Balard a constaté que cette matière hétérogène contenait, entre autres produits, principalement de l'*éther œnantique*, et le composé huileux connu sous le nom d'*huile de pommes de terre.* Si l'on distille cette huile brute, en recueillant ce qui se condense entre 130 et 140 degrés, et en ajoutant à cette portion du produit de la potasse caustique, pour décomposer l'éther œnantique qu'il contient, on obtient de l'*alcool amylique* qui est tout à fait pur, si, en distillant de nouveau, on a le soin de ne recueillir le produit que lorsque la distillation s'opère à 132 degrés.

La liqueur qui distille à cette température présente, en effet, la composition $C^{10}H^{12}O^{2}$, et toutes les propriétés de l'alcool amylique. M. Balard a profité de ce qu'il pouvait ainsi se procurer aisément l'alcool amylique, pour achever de tracer une histoire complète de cet alcool. Il a obtenu un grand nombre de composés nouveaux qui viennent augmenter, dans la série amylique, les termes correspondants que renferme l'histoire de l'alcool du vin et de l'esprit de bois.

L'*éther hydrochloramylique* s'obtient en distillant un mélange d'acide hydrochlorique et d'alcool amylique. Cet éther, déjà étudié et analysé par M. Cahours, bout entre 100 et 101 degrés : il a pour formule $C^{10}H^{11}Cl$. La densité de sa vapeur est de 3,71, représentant 4 volumes.

L'éther hydrochlorique de l'alcool du vin n'éprouve, comme on le sait, aucune action de la part des dissolutions alcalines aqueuses; mais si on l'introduit avec une solution alcoolique de potasse dans un vase résistant que l'on ferme à la lampe, et si l'on expose ce mélange à la température de + 100 degrés; du chlorure de potassium se dépose, et de l'éther proprement dit se trouve produit par une décomposition qui présente, on le voit, la même simplicité que celle qui pourrait se manifester entre deux sels.

Ce procédé, pour passer de l'éther hydrochlorique du vin à l'éther ordinaire, a pu s'appliquer avec succès à l'éther chloramylique qui a fourni, par ce mode de traitement, un liquide d'une odeur suave, bouillant de 111 à 112 degrés, et que sa formule $C^{10}H^{11}O$ place à côté de l'éther de l'alcool.

Si, dans cette réaction intéressante qui permet de substituer de l'oxygène au chlore d'un éther hydrochlorique, on remplace la solution alcoolique de potasse par une solution alcoolique de sulfure de potassium, on échangera de même du chlore pour du soufre.

C'est à l'aide de cette méthode que M. Balard s'est procuré l'éther sulfhydrique de l'alcool amylique; ce composé, qui bout à + 216 degrés, se représente par la formule $C^{10}H^{11}S$, et donne deux volumes de vapeur d'une densité de 6,08.

L'*éther sulfhydramylique* présente à un si haut degré l'odeur et l'arrière-goût caractéristique de l'oignon, qu'il sera intéressant de rechercher s'il n'y aurait pas identité entre cet éther composé et l'huile essentielle sulfurée que fournissent ces bulbes.

L'éther hydrochloramylique, en réagissant à chaud en vase clos sur le sulfhydrate de sulfure de potassium, fournit un composé analogue au *mercaptan.*

Le *mercaptan amylique* bout à + 125 degrés, et possède une odeur très-désagréable, qui rappelle celle de l'acide sulfhydrique; mis en contact avec les oxydes de mercure et d'argent, il donne lieu, avec dégagement de chaleur, à la formation de composés analogues aux mercaptides, insolubles dans l'alcool et dans l'eau, mais solubles dans l'éther. Sa composition se représente par de l'acool amylique, dans lequel l'oxygène serait remplacé par du soufre : $C^{10}H^{12}S^2$, donnant 4 volumes de vapeur (1).

En traitant une solution de potasse dans l'alcool amylique par du

(1) Voir p. 300, la note de M. Krutzsch sur le mercaptanamyle.

sulfure de carbone, dissous dans le même alcool, on obtient un sel analogue à ceux que M. Zeise a désignés sous le nom de *xanthates*.

Le *xanthamylate de potasse* $2CS^2 + C^{10}H^{11}O$, KO est anhydre. Sa solution donne, avec les sels de plomb, de cuivre, d'argent et de manganèse, des précipités qui présentent cette teinte jaune, que développent, dans les mêmes dissolutions, les xanthates proprement dits. Celui d'argent noircit peu de temps après sa formation.

Le xanthamylate de potasse, décomposé par l'acide hydrochlorique, donne lieu à la production d'une huile jaunâtre, probablement l'acide *xanthamylique* (1).

Si l'on fait agir à chaud une dissolution alcoolique d'éther hydrochloramylique sur le cyanure de potassium, il se forme un *éther cyanhydramylique* $C^{10}H^{11}Cy$, qui paraît bien être l'analogue de l'éther de M. Pelouze.

L'alcool amylique, si apte à produire des éthers à hydracides, forme aussi des éthers à oxacides nombreux. La méthode directe réussit pleinement pour l'éther oxalique.

Lorsqu'on chauffe l'alcool amylique avec l'acide oxalique, celui-ci se dissout et on obtient une liqueur qui, saturée par le carbonate calcaire, fournit un sel soluble; c'est un oxalamylate de chaux, $2C^2O^3, + C^{10}H^{11}O$, CaO + 2HO, qui sert à préparer des composés analogues de potasse et d'argent.

En soumettant à la distillation la liqueur huileuse qui donne naissance à l'oxalamylate de chaux, on obtient un composé liquide bouillant à + 262 degrés. C'est l'*éther oxalamylique* $C^2O^3 + C^{10}H^{11}O$, donnant deux volumes de vapeur; il possède une odeur de punaise très-prononcée.

Cet éther, traité par l'ammoniaque liquide, donne de l'oxamide; avec l'ammonique anhydre, il donne un composé, l'*oxamylane,* qui se transforme, par l'eau bouillante et les solutions alcalines, en *acide oxamique* et alcool amylique.

Quand on distille un mélange d'acide tartrique ordinaire et d'alcool amylique, on obtient, dans le récipient, une liqueur acide et un produit éthéré non examiné.

La liqueur qui reste dans la cornue, se prend par le refroidissement, en une masse sirupeuse qui, dans l'espace de vingt-quatre heures laisse déposer une matière blanche qu'on peut priver au

(1) Voir p. 300, sur le sulfocarbonate d'oxyde d'amyle, par M. Erdmann.

moyen de l'éther, de la liqueur visqueuse au milieu de laquelle elle s'est formée.

Cette matière blanche n'est pas de l'acide tartramilique; mais la liqueur sirupeuse qui l'entoure et dont l'amertume est insupportable, traitée par le carbonate de chaux, donne lieu à la production d'un sel plus soluble à chaud qu'à froid, qui se prend, par le refroidissement, en lamelles nacrées et qui présente à un haut degré l'aspect gras caractéristique des sels viniques de l'alcool amylique.

La dissolution de ce sel, précipitée par une dissolution concentrée de nitrate d'argent, donne lieu à un sel d'argent peu soluble à aspect nacré, qui paraît être le *tartramylate d'argent :* $C^8H^4O^{10} + C^{10}H^{11}O, AgO$.

On se rappelle que MM. Dumas et Stas en faisant agir la potasse sur l'alcool amylique, sont parvenus à transformer cet alcool en acide valérianique. De son côté, M. Balard a réussi à préparer le même acide en employant, pour oxyder l'alcool amylique, un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique.

L'action de ce mélange sur l'alcool amylique donne lieu à de l'acide valérianique et à de l'*éther valéramilyque* d'apparence huileuse que MM. Dumas et Stas avaient déjà observé et regardé comme de l'aldéhyde amylique.

Sa décomposition par la potasse en acide valérianique et alcool amylique régénéré, ne peut laisser aucun doute sur la véritable nature de ce composé; c'est un corps liquide dont l'odeur rappelle celle qui s'exhale de certaines vendanges en décomposition, et qui bout à 196 degrés environ.

Il peut se préparer d'ailleurs directement avec l'acide valérianique et l'alcool amylique.

L'*éther valéramilyque* se représente par la formule $C^{10}H^9O^3 + C^{10}H^{11}O$.

Il donne quatre volumes de vapeur d'une densité de 6,17. Il a la même composition en centièmes que l'aldéhyde amylique, mais sa constitution est bien différente. Du reste, cette aldéhyde se produit vraisemblablement dans plus d'une circonstance; les faits observés par M. Balard permettent de le soupçonner, mais n'autorisent pas encore à l'affirmer pleinement.

Au nombre des agents d'oxydation que l'on peut faire agir sur l'alcool amylique, il ne faut pas oublier l'acide nitrique; cet acide qui n'agit pas à froid, donne lieu, par une légère élévation de tem-

pérature, à une réaction très-intense, de laquelle résultent de l'acide valérianique, de l'éther valérianique, de l'aldéhyde amylique, de l'acide cyanhydrique, et enfin l'*éther nitreux de l'alcool amylique*, que l'on peut isoler à l'état de pureté, ou obtenir directement par l'action des vapeurs nitreuses sur l'alcool amylique.

Cet éther bout à + 96 degrés et correspond à l'éther nitreux de l'alcool ordinaire dont il rappelle jusqu'à un certain point l'odeur. Sa formule $C^{10}H^{11}O, AzO^3$ représente 4 volumes de vapeur d'une densité de 4,07.

Parmi les agents de déshydratation, que M. Balard a fait agir sur l'alcool amylique, le chlorure de zinc est celui qui exerce l'action la plus nette. Par l'action de la chaleur et du chlorure de zinc, on décompose l'alcool amylique en trois carbures d'hydrogène inégalement volatils, isomériques entre eux et avec l'hydrogène bicarboné.

Le plus volatil bout à + 30 degrés; il a pour formule $C^{10}H^{10}$.

L'autre qui bout à + 160 degrés, a la même composition, mais une densité de vapeur double, et pour formule $C^{20}H^{20}$; la portion qui distille entre 250 et 270 degrés, a une densité de vapeur qui, sans être le double de la précédente, s'en rapproche beaucoup. Il paraît être dès lors formé en grande partie d'un carbure à densité de vapeur quadruple; son odeur fort agréable contraste d'ailleurs avec l'odeur de choux aigris du carbure le plus volatil, ou avec l'odeur légèrement camphrée du carbure qui bout à 160 degrés.

Ainsi, sous l'influence de la chaleur, la molécule de carbure d'hydrogène mise en liberté par les agents de déshydratation, non seulement se double, mais se quadruple même, et le point d'ébullition s'élève graduellement.

M. Balard réserve le nom d'*amylène* pour le carbure le plus volatil et donne le nom de *paramylène* et de *métamylène* aux carbures qui bouillent à + 160 degrés et à près de 300. Il pense que ces carbures ne sont peut-être pas étrangers à ces composés que l'on obtient avec l'alcool, composés dont l'histoire est encore si obscure et que l'on appelle huiles douces de vin. Quand on pense à l'exiguïté de leur production, quand on réfléchit qu'ils ressemblent, par un grand nombre de propriétés, à ceux que l'auteur a extraits de l'alcool amylique, on est disposé à croire, avec M. Balard, qu'ils proviennent principalement de la décomposition de cet alcool amylique que les alcools ordinaires contiennent toujours. Ce qui tend, du reste, à confirmer cette opinion, c'est que M. Masson,

ayant essayé de reproduire ces huiles douces en utilisant l'alcool qui avait été une première fois traité par le chlorure de zinc, n'est plus parvenu à obtenir ses premiers résultats avec cet alcool ainsi purifié.

Du reste, la présence de l'alcool amylique dans l'alcool ordinaire, surtout aux doses faibles auxquelles on l'y rencontre ordinairement, n'exerce qu'une faible influence sur la saveur des alcools. La principale cause du mauvais goût qu'ils présentent est l'éther œnantique qui, cependant, malgré son odeur forte et sa saveur désagréable, commence à être employé dans certains cas, comme *bouquet* propre à masquer la saveur plus désagréable des eaux-de-vie de grains.

M. Balard fait encore observer que la présence constante de l'alcool amylique à la fois dans les produits de la fermentation du moût de vin, du moût de bière, des mélasses de betteraves, et du sucre de fécule, ne permet pas de douter aujourd'hui que ce ne soit là un produit artificiel, formé par le concours de circonstances qui accompagnent l'acte de la fermentation elle-même.

On peut, à cet égard, supposer deux choses : ou bien cet alcool est le résultat de l'altération de quelques-uns de ces composés organiques très-complexes, qui provoquent cette fermentation, ou bien il est un des produits du dédoublement du sucre lui-même, décomposé dans le cours d'une fermentation qui a cessé d'être franchement alcoolique, et que la présence des matières azotées en excès a déviée de sa marche normale. Il en serait alors de la formation de l'alcool amylique comme de celle de l'acide butyrique, qui se produit, comme on sait, aux dépens du glucose.

Voici le tableau des composés de la série amylique décrits dans le Mémoire de M. Balard.

	Formules.	Volumes de vapeur.
Éther hydrochloramylique. .	$C^{10}H^{11}Cl$	4 volumes.
Éther amylique.	$C^{10}H^{11}O$	2 —
Éther sulfhydramylique. . . .	$C^{10}H^{11}S$	2 —
Mercaptan amylique	$C^{10}H^{12}S^2$	4 —
Éther cyanhydramylique. . .	$C^{10}H^{11}Cy$	4 —
Xanthamylate de potasse. . .	$2CS^2 + C^{10}H^{11}O, KO$	» —
Oxalamylate de chaux. . . .	$2C^2O^3 + C^{10}H^{11}O, + CaO$	» —
Oxalamylate d'argent.	$2C^2O^3 + C^{10}H^{11}O + AgO$	» —
Tartramylate d'argent. . . .	$C^8H^4O^{10} + C^{10}H^{11}O + AgO$	» —

Éther oxalamylique.	$C^2O^3 + C^{10}H^{11}O$	2	—
Oxamylane (oxamate d'amyle).	$C^4O^5AzH^2 + C^{10}H^{11}O$	»	—
Éther valéramylique.	$C^{10}H^9O^3 + C^{10}H^{11}O$	4	—
Éther azoti-amylique.	$AzO^3 + C^{10}H^{11}O$	»	—
Amylène.	$C^{10}H^{10}$	4	—
Métamylène.	$C^{40}H^{40}$	4	—

199.— Sur le mercaptanamyle, sulfure d'amyle hydrosulfuré; par M. Herrmann Krutzsch (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 1).

M. Krutzsch s'est assuré que l'huile de pommes de terre produit dans les mêmes circonstances que l'alcool une combinaison analogue à celle découverte par M. Zeise et décrite sous le nom de mercaptan.

Le mercaptanamyle est incolore, d'un aspect oléagineux, doué d'un pouvoir réfringent considérable et d'une odeur d'oignon très pénétrante. Il bout à 117°, son poids spécifique 0,835 à + 21 degrés s'accorde exactement avec celui du mercaptan.

L'analyse du mercaptanamyle lui assigne pour formule $C^{10}H^{12}S^2 = C^{10}H^{11}S + SH$.

Il se combine vivement et avec production de chaleur avec le peroxyde de mercure et donne une matière feuilletée cristalline insoluble dans l'eau et soluble dans l'éther bouillant, correspondant au mercaptide de mercure.

200. — Sur le sulfocarbonate d'oxyde d'amyle; par M. Erdmann (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 4).

M. Erdmann a vu que l'huile de pommes de terre peut donner naissance à une combinaison correspondante au bisulfocarbonate d'oxyde d'éthyle.

L'amylosulfocarbonate de potasse se prépare de la même manière que le sulfocarbonate d'oxyde d'éthyle et de potasse. Traité par l'acide chlorhydrique étendu, le sel potassique laisse échapper le sulfocarbonate d'oxyde d'amyle sous forme d'un liquide oléagineux incolore plus dense que l'eau et d'une odeur pénétrante fort désagréable. Ce liquide rougit fortement la teinture de tournesol, brûle avec une flamme très-éclairante et colore la peau en jaune.

Il paraît pouvoir se combiner par voie de double décomposition avec plusieurs oxydes métalliques.

201. — De la composition de l'huile de pommes de terre; par M. MULDER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 219).

Les résultats analytiques de M. Mulder s'accordent sensiblement avec ceux obtenus par d'autres chimistes. M. Mulder ajoute qu'il serait intéressant de s'assurer si l'acide œnantique peut, par la sublimation, être transformé en acide margarique ou si ce dernier acide est un produit de décomposition de l'acide œnantique.

202. — De la désinfection des eaux-de-vie; par M. DOEBEREINER (*Journal de chimie médicale*, 2[e] série, t. X, p. 171).

L'eau-de-vie de pommes de terre s'améliore beaucoup sous le rapport du goût et de l'odeur, lorsqu'on la mélange avec la dixième partie de son volume de vinaigre, un peu d'acide sulfurique, et qu'on distille après quelques jours. Il paraît qu'il se forme alors de l'acétate d'alcool amylique d'une odeur et d'une saveur de fruit très-agréable.

L'action du chlorure de chaux opère aussi la transformation de l'alcool amylique en un produit d'une odeur moins désagréable.

Lorsqu'on tente la désinfection à l'aide du charbon de bois ou d'os, il faut étendre préalablement l'eau-de-vie avec de l'eau; on diminue ainsi la force qui retient l'alcool anylique dissous dans l'alcool acétique.

203.—Sur une combinaison particulière d'acide cyanhydrique et d'huile d'amandes amères; par M. VOELCKEL (*Annalen der phys. und chemie v. Poggendorf*, t. LXII, p. 444).

M. Voelckel a remarqué qu'en traitant l'eau d'amandes amères par l'acide chlorhydrique, évaporant le mélange au-dessous de la température de l'eau bouillante, il se forme par le refroidissement un corps oléagineux, jaunâtre, qu'on lave avec l'eau pour lui enlever toute trace d'acide chlorhydrique. Ce corps inaltérable à l'air, sans odeur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, de réaction neutre, d'une densité de 1,124, se décompose à + 170

degrés en acide cyanhydrique et en huile d'amandes amères. Il a pour composition $C^{16}H^7AzO^2$. Ce corps peut donc être considéré comme étant formé de 1 équivalent d'huile d'amandes amères ($C^{14}H^6O^2$) et de 1 équivalent d'acide cyanhydrique (C^2AzH).

204. — Préparation de l'acide benzoïque.

On trouve, dans les *Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 245, un moyen indiqué comme avantageux pour se procurer l'acide benzoïque. Ce moyen consiste à éthérifier, par l'acide chlorhydrique, l'acide contenu dans le benjoin, que l'on dissout dans son volume d'alcool concentré. Le produit de la distillation est traité par la potasse caustique jusqu'à la destruction totale de l'éther; puis il est chauffé jusqu'à l'ébullition et saturé par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement, la liqueur laisse cristalliser l'acide benzoïque contenu primitivement dans le benjoin.

205. — Préparation de l'acide benzoïque; par M. Stenhouse (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 436).

On fait un mélange intime de parties égales de benjoin et de chaux pulvérisés. Ce mélange est bouilli avec l'eau, qui dissout tout le benzoate de chaux, puis on jette sur un filtre. La liqueur, filtrée et évaporée jusqu'à un sixième de son volume, est traitée par une solution concentrée de chlorure de chaux. On ajoute alors un léger excès d'acide chlorhydrique et l'on maintient l'ébullition jusqu'à ce que tout le chlore soit dégagé. Par le refroidissement de la liqueur, l'acide benzoïque se dépose en cristaux presques incolores, car la plus grande partie de la matière colorante a été détruite par le chlore. Les cristaux sont encore salis d'une substance résineuse qu'on enlève par l'eau, à l'aide de cristallisations répétées.

206. — Décomposition de quelques corps de la série benzoïque par effet de contact; par MM. Barreswil et Boudault (*Journal de pharmacie*, 3e série. Avril 1844, p. 265).

M. Berzélius avait déjà remarqué que l'acide benzoïque, chauffé avec le sable, était en partie décomposé. Cette altération de l'acide est à peine sensible lorsqu'on se tient au voisinage d'une température

de + 250 degrés ; mais, lorsqu'on fait intervenir la pierre ponce, et qu'on élève la température jusqu'au rouge, l'acide benzoïque paraît se dédoubler assez nettement en acide carbonique et en benzine.

L'essence d'amandes amères, traitée de la même façon, donne de l'oxyde de carbone et de la benzine, ce qui s'explique très-bien ainsi :

$$C^{14}H^6O^2 = C^{12}H^6 + C^2O^2.$$

Le benzoate d'ammoniaque fournit de la benzine et du carbonate d'ammoniaque.

La benzamide donne, à une température élevée, de la benzine, de l'oxyde de carbone, de l'azote et de l'hydrogène; à une température moins haute, elle donne naissance à de l'essence d'amandes amères, qui s'accompagne d'hydrogène et d'azote.

297. — Sur la décomposition du benzoate d'ammoniaque par la chaleur ; par M. H. Fehling (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 91).

Chauffé dans un appareil distillatoire, le benzoate d'ammoniaque entre en fusion et donne, en même temps que de l'eau et de l'ammoniaque, une huile dont l'odeur caractéristique se confond avec l'essence d'amandes amères. En faisant fondre une seconde fois le résidu de la cornue, et le chauffant avec de l'eau, on peut se procurer encore une nouvelle quantité de ce produit, qu'il est facile d'obtenir pur en le lavant d'abord avec un peu d'acide chlorhydrique pour enlever l'ammoniaque, puis avec de l'eau ; on le dessèche sur le chlorure de calcium avant de le distiller de nouveau.

Ainsi préparée, cette huile est parfaitement incolore, d'une odeur forte et agréable d'amandes amères, soluble dans 100 parties d'eau bouillante et, en toutes proportions, dans l'alcool et l'éther ; sa saveur est brûlante, son poids spécifique à 15 degrés = 1,0073, et son point d'ébullition reste constant à 191 degrés ; elle brûle avec une flamme très-éclairante et fuligineuse ; la potasse démontre qu'elle est riche en azote ; enfin le potassium n'y produit aucun changement à froid, il la colore légèrement en brun après l'application prolongée de la chaleur.

L'analyse de cette huile, par les procédés ordinaires, a conduit M. Fehling à adopter pour formule $C^{14}H^5Az$. La densité de sa vapeur = 3,61 = 4 volumes pour 1 équivalent.

L'équation suivante rend bien compte de cette décomposition du benzoate d'ammoniaque par la chaleur :

$$C^{14}H^5O^3 + AzH^3 = C^{14}H^5Az + 3HO.$$

Tout l'oxygène de l'acide se combine avec les 3 équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque pour former de l'eau, et le nouveau produit contient le carbone et l'hydrogène de l'acide, avec l'azote de l'ammoniaque.

M. Fehling remarque que cette huile, provenant du benzoate d'ammoniaque, et qu'il propose de désigner par le nom de *benzonitril*, a la même composition que *l'azotide benzoïlique* de M. Laurent. Ces deux corps ont cependant des propriétés bien différentes, et présentent un cas d'isomérie remarquable.

Le benzonitril n'a pu être combiné avec d'autres corps; les acides le convertissent, au contact de l'eau, en acide benzoïque et ammoniaque. M. Laurent avait déjà fait observer (*Annales de chimie et de physique*, t. LXVI, p. 180), que si, à l'azotide benzoïlique on ajoute assez d'eau pour former avec son azote de l'ammoniaque, on aura un benzoate neutre.

Dans les parties froides de l'appareil se sublime de l'acide benzoïque, non altéré, et le résidu d'ailleurs peu coloré de la cornue, paraît contenir encore du benzoate d'ammoniaque pur. M. Fehling n'a pas indiqué, d'une manière précise, à quelle température s'opère cette décomposition intéressante.

208. — Sur les produits de la distillation du sulfure et de l'azoture de benzène; par M. Aug. Laurent (*Revue scientifique*, t. XVI, p. 373; t. XVIII, p. 197 et 272).

Série stilbique.—Lorsqu'on traite l'essence d'amandes amères par l'hydrosulfate d'ammoniaque, on obtient, suivant le degré de concentration des liquides, la température, la présence ou l'absence de l'alcool et la durée de l'action, des produits nombreux et variés. Tous ces produits, soumis à la distillation, se transforment en donnant des composés nouveaux, parmi lesquels se montre toujours un carbure d'hydrogène, isomère de la benzine que M. Laurent désigne sous le nom de *stilbène*.

L'auteur de ce Mémoire indique la préparation suivante : On chauffe le sulfure de benzène $C^{14}H^6, S^2$ dans une cornue de verre; il

se dégage d'abord de l'hydrogène sulfuré et une petite quantité d'un liquide très volatil, qui possède toutes les propriétés du sulfure de carbone. Lorsque tout dégagement de gaz a cessé, on peut élever considérablement la température du résidu avant que la distillation commence. La cornue contient alors un mélange de deux produits que M. Laurent désigne sous le nom de *stilbène* et de *thionessale*. Comme ces deux composés nouveaux sont inégalement volatils, on a tout intérêt à continuer l'application de la chaleur jusqu'à ce qu'ils commencent à distiller. Le stilbène se volatilise le premier et se solidifie en écailles dans le col de la cornue; le thionessale vient ensuite et se concrète en aiguilles.

On enlève le premier produit de la distillation, puis on le fait bouillir avec de l'alcool, qui dissout de préférence le stilbène. Le refroidissement de l'alcool s'accompagne d'un dépôt de lames rhomboïdales plus ou moins allongées; on les jette sur un entonnoir et, après les avoir laissées égoutter, on les fait dissoudre dans une fiole à fond plat, à l'aide d'un excès d'éther bouillant. L'évaporation de la liqueur éthérée fournit des cristaux très-purs et très-beaux de stilbène.

Ce corps est incolore, nacré, inodore même à l'état de vapeur, plus soluble dans l'alcool que dans l'éther. Son point de fusion est assez variable; par l'agitation, il se solidifie à + 118 degrés; sans agitation, il cristallise à 110 degrés ou un peu au-dessous. Il distille sans altération et bout vers 292 degrés.

La densité de sa vapeur doit être représentée par 8,13. L'expérience a donné à M. Laurent, par deux méthodes différentes, 8,40 et 8,20. Le chlore, le brome et l'acide nitrique donnent naissance à des produits nouveaux qui seront décrits plus loin. L'acide sulfurique de Nordhausen dissout le stilbène et donne un acide sulfostilbique dont le sel barytique est soluble.

L'acide chromique étendu ne décompose pas le stilbène; l'acide chromique concentré l'attaque avec violence dès que l'on chauffe. Si la réaction se fait dans une cornue dans laquelle on ajoute ensuite de l'eau que l'on distille, on obtient quelques gouttelettes huileuses qui ont l'odeur et la saveur de l'essence d'amandes amères. Exposées à l'air elles se solidifient. Le stilbène régénère ainsi l'essence d'amandes amères qui sert à le produire.

La composition du stilbène se représente par du carbone et de l'hydrogène C^7H^3. M. Laurent emploie, dans les composés qui en dérivent, le multiple suivant : $C^{28}H^{12}$.

Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du stilbène fondu, il est absorbé sans qu'il se dégage sensiblement de l'acide hydrochlorique. En prolongeant l'action de ce gaz, et en élevant la température, il se forme de nouveaux produits qui sont accompagnés d'un dégagement de vapeurs acides. Lorsque l'opération est terminée, le stilbène se trouve transformé en quatre nouveaux composés :

1° Le chlorure de stilbène *a* $C^{28}H^{12}Cl^2$
2° Le chlorure de stilbène *b* $C^{28}H^{12}Cl^2$ isomère du précédent.
3° Le chlorure de chlostilbase $C^{28}H^{11}Cl^3$.
4° Un chlorure huileux.

Ces produits sont décomposés par la potasse; le chlorure de stilbène *a*, bouilli avec une dissolution alcoolique de potasse, donne du chlorure de potassium et une matière huileuse précipitable par l'eau, que M. Laurent appelle chlostilbase; elle se représente par $C^{28}H^{11}Cl$.

Le chlorure de stilbène *b* donne, dans les mêmes circonstances, un composé que M. Laurent soupçonne isomérique avec le précédent.

Le brome donne, avec le stilbène, des composés correspondant à ceux du chlore. M. Laurent décrit le bromure de stilbène $C^{28}H^{12}, Br^2$.

Le chlostilbase traité par le brome donne un bromure de chlostilbase cristallin, $C^{28}H^{11}Cl, Br^2$.

Lorsqu'on fait bouillir le stilbène avec l'acide nitrique il se forme des matières jaunes, résineuses, dans lesquelles l'altération plus ou moins avancée paraît devoir se rattacher à deux termes :

Le nitrostilbase $C^{28}H^{11}, AzO^4$.
Le nitrostilbèse $C^{28}H^{10}, 2\,AzO^4$.

Le traitement par l'acide nitrique donne, à l'aide de l'ébullition, une liqueur acide qui, indépendamment des deux produits précédents, fournit, par le refroidissement, une poudre légère, jaunâtre et cristalline. Cette poudre renferme un nouvel acide, soluble dans l'ammoniaque; l'acide nitrique précipite de sa solution ammoniacale ce nouvel acide appelé nitrostilbique; il a pour formule :

$$C^{28}H^{11}, AzO^4, O^{10}.$$

Le nitrostilbate d'ammoniaque donne, avec le nitrate d'argent, un sel insoluble qui a pour formule $C^{28}H^9, AzO^4, O^8, 2AgO$. L'acide

nitrostilbique est jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther. Il fond à une température beaucoup plus élevée que l'acide nitrobenzoïque et se sublime en paillettes.

Benzoate d'hydrure de benzoïle. — En traitant l'essence d'amandes amères par l'acide nitrique fumant, M. Laurent a obtenu le produit décrit par MM. Pelouze et Liebig, sous le nom de benzoate d'hydrure de benzoïle. La forme du produit obtenu par M. Laurent est pourtant différente; il cristallise en prismes droits rectangulaires et non en prismes obliques; mais l'analyse a fourni les mêmes résultats.

M. Laurent exprime cette combinaison par :

$$C^{28}H^{12}O^{5} = C^{28}H^{11}O^{4}, HO,$$

et la rattache à la série stilbique, sous le nom de suroxyde de stilbène ou d'acide stilbeux.

M. Laurent a déjà fait voir que le benzoate d'hydrure de benzoïle forme avec la potasse une combinaison qui s'exprime par :

$$C^{28}H^{11}O^{4}, KO.$$

Suroxyde de stilbèse ou *acide stilbéseux.* — En traitant l'essence d'amandes amères par le chlore, et en chauffant un peu sur la fin de l'opération, M. Laurent a obtenu une masse cristalline qu'il considère comme un mélange de :

Chlorure de benzoïle.
Acide benzoïque.
Suroxyde de stilbèse.
Matière cristallisée en aiguilles très-fines (indéterminée).

L'huile égouttée sur du verre, puis traitée par un mélange d'alcool et d'éther, a déposé par l'évaporation un mélange d'acide benzoïque et de matière cristallisée; de l'ammoniaque faible versée sur ce mélange a dissous l'acide benzoïque. Le suroxyde de stilbèse a été dissous ensuite dans une grande quantité d'éther bouillant. La dissolution abandonnée dans une fiole à l'évaporation spontanée, a laissé déposer de beaux cristaux de suroxyde de stilbèse.

Leur analyse donne la formule : $C^{28}H^{10}O^{7} = C^{28}H^{8}O^{5} + 2HO$.

Le sel d'argent qui peut se produire à l'aide du suroxyde de stilbèse, est composé de : $C^{28}H^{8}O^{5}, 2AgO$.

La benzamide peut se dissoudre dans le brome sans dégager de l'acide hydrobromique; au bout de quinze jours il s'est déposé en hiver des cristaux rouge rubis. C'est une combinaison de 1 équivalent de benzamide et de 2 équivalents de brome :

$$C^{14}H^{7}O^{2}Az + Br^{2}.$$

M. Laurent trouve dans l'existence du stilbène et de ses dérivés un moyen de rattacher l'un à l'autre plusieurs produits de la série benzoïque. Il considère comme des annexes du stilbène la benzoïne et ses composés, les acides benzilique, chlorobenzoïque, etc.

M. Laurent donne d'ailleurs un tableau dans lequel il a cherché à indiquer les rapports de ces différents produits.

Produits dérivés du stilbène.

	Stilbène.	$C^{28}H^{12}$,
	Chlostilbase *a*. . .	$C^{28}H^{11}Cl$.
	— *b*. . .	$C^{28}H^{11}Cl$.
	Nitrostilbase. . .	$C^{28}H^{11}, AzO^{4}$.
	Nitrostilbèse. . . .	$C^{28}H^{10}, 2AzO^{4}$.
	Chlorure de stilbène *a*.	$C^{28}H^{12}, Cl^{2}$.
	— *b*.	$C^{28}H^{12}, Cl^{2}$.
	Bromure de chlostilbase.	$C^{28}H^{11}Cl, Br^{2}$.
(Benzoïne).	Oxyde de stilbène.	$C^{28}H^{12}, O^{4}$.
(Benzoïnamide).	Azoture, *id*. . . .	$C^{28}H^{12}N^{4}$ (1).
(Benzoate d'hydrure).	Suroxyde.	$C^{28}H^{12}, O^{5}$.
	Suroxyde potassique.	$C^{28}H^{11}K, O^{5}$.
	Suroxyde de stilbèse.	$C^{28}H^{10}O^{2}, O^{5}$.
(Azobenzoïlide).	Azoture d'azostilbase.	$C^{28}H^{11}N, N^{2}$.
(Benzoïle).	Sous-oxyde de stilbèse.	$C^{28}H^{10}O^{2}, O^{2}$.

(1) M. Laurent emploie, dans ce tableau, le tiers de l'équivalent de l'azote (177); on sait qu'on établit ainsi une correspondance numérique entre les oxydes et les azotures. Nous désignons l'azote, dans ce cas, par N, afin de le distinguer de celui qui est contenu dans les combinaisons nitreuses.

(Azobenzoïle).	Sous-azoture d'azèstilbèse. . . .	$C^{28}H^{10}N^2, N^2$.
(Acide hypobenzoïleux).	Acide stilbeux. . .	$C^{28}H^{12}, O^5$.
	Sels.	$C^{28}H^{10}M^2, O^5$.
(Acide benzilique).	Acide stilbique. . .	$C^{28}H^{12}, O^6$.
	Sels.	$C^{28}H^{11}, M, O^6$.
	Acide nitrostilbique.	$C^{28}H^{11}, AzO^4, O^{10}$.
	Sels.	$C^{28}H^9, M^2, AzO^4, O^{10}$
(Acide chlorobenzoïque).	Chlostilbasique. . .	$C^{28}H^{11}Cl, O^{10}$.
	Sels.	$C^{28}H^9, M^2, Cl, O^{10}$.
—— Bromobenzoïque.		$C^{28}H^{11}Br, O^{10}$.

Thionessale. — Le produit qui distille après le stilbène dans la décomposition du sulfure de benzène, a reçu de M. Laurent la dénomination de thionessale. Il se fige dans le col de la cornue en une masse aciculaire, on en sépare le stilbène par l'ébullition au contact de l'éther. On dissout le thionessale lui-même en employant une grande quantité d'éther; il se sépare ensuite, par le refroidissement et l'évaporation, sous forme d'aiguilles asbestoïdes groupées en faisceaux ou en sphères. Il se dissout aussi très-bien dans l'huile de pétrole bouillante qui peut ainsi servir à sa préparation.

Le thionessale est incolore, inodore, insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; il fond à $+178$ degrés. Il peut quelquefois descendre jusqu'à la température ambiante avant de se solidifier. On peut toujours le faire cristalliser à 233 degrés en y projetant, lorsqu'il est à cette température, une petite aiguille de thionessale.

Sa vapeur est odorante; il brûle avec une flamme rougeâtre, fuligineuse.

Une dissolution bouillante de potasse dans l'alcool ne le décompose pas, le potassium le détruit, forme du sulfure, et donne un dépôt de charbon.

Le thionessale a pu être brûlé par un mélange de nitre, de chlorate de potasse et d'une grande quantité de carbonate de chaux; de façon que tout le soufre qui s'y trouve contenu, passait à l'état de sulfate.

Sa composition s'exprime par : $C^{26}H^9S$.

La décomposition du sulfure de benzène paraît devoir se traduire par l'équation suivante :

$$4(C^{14}H^6S^2) = C^{28}H^{12} + C^{26}H^9S + C^2S^4 + S^3H^3.$$

Sulfure de benzène. Stilbène. Thionessale.

Le thionessale est vivement attaqué par le brome ; il se forme de l'acide hydrobromique ; il reste une matière solide, pulvérulente, cristallisable par la fusion :

$C^{26}H^7Br^2S$. — Bromételhionessile.

L'acide nitrique donne une poudre jaune, floconneuse, fusible et transparente : $C^{26}H^7, 2AzO^4, S$. — Nitréthionessile.

En traitant l'essence d'amandes amères par l'hydrosulfate d'ammoniaque, il se forme différents produits huileux qui ont été réunis et distillés par M. Laurent. Il se dégage d'abord de l'eau, de l'ammoniaque, de l'hydrogène sulfuré et diverses huiles. Les premiers produits très-liquides furent mis à part ; les autres renfermaient une ou plusieurs huiles de picryle, très-solubles dans l'éther ; du stilbène moins soluble dans l'éther ; du thionessale encore moins soluble, et enfin une base nouvelle, la *lophine*, presque insoluble dans l'éther. On peut séparer ces produits les uns des autres en dissolvant complétement dans l'éther et en isolant les dépôts successifs.

Le picryle reste dans les dernières portions de l'éther soumis à l'évaporation. Il se dépose une matière huileuse, épaisse, remplie de grains cristallins ; on lave ces grains avec de l'éther, puis on les fait dissoudre dans l'éther ; les cristaux se déposent de nouveau, et sont purifiés encore par des dissolutions et cristallisations successives dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le picryle est incolore, inodore, insoluble dans l'eau ; il cristallise en beaux octaèdres dérivés du prisme oblique ; il est très-soluble dans l'éther, beaucoup moins soluble dans l'alcool. Le chlore et le brome se combinent à lui. Il a pour formule : $C^{42}H^{14}O^4Az$.

L'acide nitrique bouillant attaque le picryle, et donne un produit jaune qui se représente par :

$$C^{42}H^{11}, 3AzO^4, O^4Az.$$

Le brome et le chlore fournissent des produits dans lesquels on n'observe aucune particularité intéressante.

Amarone. — Lorsqu'on soumet à la distillation de l'azotide benzoïlique $C^{14}H^5Az$ (composé qu'on obtient assez souvent par le con-

tact de l'essence d'amandes amères brute avec l'ammoniaque liquide), il se dégage une petite quantité d'huile qui est suivie d'une substance moins volatile et solide.

Ce dernier produit est un mélange d'amarone et de lophine.

On sépare ces produits en lavant d'abord avec de l'éther qui enlève la matière huileuse, puis en faisant bouillir avec de l'alcool et un peu d'acide hydrochlorique. L'alcool acidulé dissout la lophine; on lave l'amarone qui reste indissoute avec de l'alcool, on la dessèche, et enfin on la reprend par l'huile de pétrole bouillante, d'où elle cristallise par le refroidissement.

L'éther dissout également l'amarone, mais en petite quantité.

Cette substance fond à 233 degrés, et cristallise par le refroidissement en aiguilles radiées : elle est incolore, inodore, insoluble dans l'eau.

Elle se dissout à froid dans l'acide sulfurique ordinaire qui devient rouge de sang : cette teinte est subitement détruite par l'eau.

L'acide nitrique bouillant la dissout et la laisse déposer en aiguilles par le refroidissement.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse est sans action.

Elle a pour composition $C^{32}H^{11}Az$.

Lophine. — Dans la distillation de l'azoture de benzène, il se dégage d'abord de l'ammoniaque et une huile fluide et odorante. Il reste ensuite dans la cornue une matière qui ne passe à la distillation qu'autant que l'on élève fortement la température. Si l'on coule cette matière fondue au lieu de la distiller, elle se solidifie en masse fibreuse, elle se compose de deux matières dont l'une est assez soluble dans l'éther bouillant, tandis que l'autre, la lophine, y est presque insoluble.

Pour obtenir la lophine cristallisée on l'introduit dans un ballon avec de l'alcool que l'on chauffe, on y ajoute ensuite des fragments de potasse caustique jusqu'à ce que tout soit dissous. Il se dépose par le refroidissement des aiguilles soyeuses disposées en aigrettes. On les égoutte sur un entonnoir où on les lave par l'alcool. M. Laurent pense qu'on pourrait encore dissoudre la lophine dans l'acide hydrochlorique et la précipiter par l'ammoniaque.

On a vu plus haut que l'azotide benzoïlique fournissait aussi de la lophine mêlée d'amarone : elle se trouve encore dans la distillation des mélanges indiqués plus hant.

La lophine est incolore, inodore, sans saveur et insoluble dans

l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther ; l'huile de pétrole et l'essence de térébenthine peuvent la dissoudre.

Une solution alcoolique de potasse est le meilleur véhicule.

Le brome dissout la lophine et se combine : la chaleur détruit la combinaison.

Les sels de lophine sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

La lophine a pour formule : $C^{46}H^{17}Az^2$.

L'hydrochlorate de lophine s'obtient par une dissolution alcoolique d'acide hydrochlorique.

Il se représente par : $C^{46}H^{17}Az^2$, HCl.

Le sulfate paraît avoir pour formule : $C^{46}H^{17}Az^2$, SO^3, HO.

M. Laurent pense, d'après ses analyses, qu'il existe peut-être un sulfate acide.

Le sel double de platine et de lophine se forme en réunissant une solution alcoolique de chlorure de platine et d'hydrochlorate de lophine.

Il est composé de $C^{46}H^{17}Az^2$, HCl + $PtCl^2$.

Le nitrate de lophine est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau.

Il renferme $C^{46}H^{17}Az^2$, AzO^5, 3HO.

Il perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on le dessèche jusqu'à ce qu'il commence à se ramollir et devient :

$$C^{46}H^{17}Az^2, AzO^5, HO.$$

Lorsqu'on chauffe le nitrate jusqu'à fusion complète, il abandonne, suivant M. Laurent, 1 équivalent de bioxyde d'azote.

Lorsqu'on fait bouillir la lophine avec l'acide nitrique, elle se décompose et fournit une matière huileuse qui se solidifie par le refroidissement. Cette combinaison est désignée par M. Laurent sous le nom de *nitrilophyle.*

On le purifie en le faisant bouillir avec de l'alcool; il est jaune orange, pulvérulent, cristallin; sous l'influence de la chaleur, il entre en fusion et paraît se volatiliser en partie sans décomposition, tout à coup il entre en ignition et laisse un grand résidu de charbon.

Il est peu soluble dans l'alcool bouillant, soluble dans une dissolution alcoolique de potasse d'où l'eau le précipite.

Le nitrilophyle, desséché jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fusion, se compose de :

$$C^{46}H^{14}, 3AzO^4, Az^2.$$

Le nitrilophyle simplement desséché dans le vide, renferme une quantité d'eau qui reste indécise, d'après l'indication de M. Laurent, entre 3 et 4 équivalents.

En admettant 3 équivalents, ce composé pourrait se représenter comme une combinaison de lophine avec 3 équivalents d'acide nitrique.

209. — Sur de nouvelles combinaisons isatiniques; par M. LAURENT (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 458).

L'isatine, produit de l'oxydation de l'indigo, se combine à l'oxyde d'argent en perdant 1 équivalent d'eau.

M. Laurent obtient cette combinaison en mêlant deux solutions alcooliques d'argent et d'isatine, auxquelles on ajoute ensuite une lessive alcoolique de potasse. Il se fait un précipité lie de vin, gélatineux qui donne, après sa dessiccation, la composition suivante :

$$C^{16}H^4AzO^3, AgO \quad —$$
$$C^{16}H^4AzO^3, HO \text{ isatine.}$$

Lorsqu'on emploie deux dissolutions alcooliques ammoniacales d'isatine et de nitrate d'argent (la dissolution d'isatine doit être récente) il se fait un précipité cristallin, couleur lie de vin.

La combinaison argentique précédente se trouve unie à 1 équivalent d'ammoniaque AzH^3.

$$C^{16}H^4AzO^3, AgO, AzH^3.$$

L'acétate de cuivre ammoniacal donne un composé brun clair, analogue au précédent.

$$C^{16}H^4AzO^3, CuO, CuAzH^2.$$

L'équivalent d'ammoniaque AzH^3 se trouve remplacé par : AzH^2Cu ou bien, si l'on veut, 1 équivalent d'eau s'élimine aux dépens de l'oxyde de cuivre et de l'ammoniaque. Les sels de fer, de plomb et de cobalt ne fournissent rien d'analogue.

En substituant une solution ammoniacale de chlorisatine à l'isatine, on obtient une combinaison qui s'exprime par :

$$C^{16}H^3Cl, AzO^3, AgO, AzH^3$$

correspondant à

$$C^{16}H^4, AzO^3, AgO, AzH^3.$$

La bichlorisatine et la bibromisatine paraissent former des combinaisons semblables.

L'isatine forme avec l'acide sulfureux une combinaison acide : M. Laurent a repris l'examen du sel que cet acide forme avec la potasse.

Ce sel paraît susceptible de fournir plusieurs états d'hydratation qui s'expriment ainsi :

1° $C^{16}H^4AzO^3, 2SO^2, KO, 5HO$.

2° $C^{16}H^4AzO^3, 2SO^2, KO, HO$ à + 100 degrés.

3° $C^{16}H^4AzO^3, 2SO^2, KO$ — température supérieure à + 200 degrés.

M. Laurent termine son travail en indiquant plusieurs combinaisons qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur l'isatine : toutes ces combinaisons s'expriment, dans leur constitution, par l'union de l'isatine à l'ammoniaque avec élimination d'eau.

210. — Sur les acides amidés, chloramidés, et sur la chloranilamide; par M. Aug. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 316).

M. Laurent cherche d'abord à exprimer la loi qui préside aux combinaisons du gaz ammoniac avec les composés minéraux ou organiques anhydres : ainsi, SO^3, SCl, $PhCl^3$, etc.

Désignant ces composés sous le nom d'*anhydrides*, M. Laurent établit que chaque anhydride se combine au moins à 2 équivalents de gaz ammoniac. L'un de ces équivalents se combine en éliminant de l'eau ou de l'acide hydrochlorique : tandis que l'autre équivalent d'ammoniaque s'unissant à l'eau ou à l'acide hydrochlorique éliminé, forme ainsi de l'oxyde ou du chlorure d'ammonium. L'ammonium peut être remplacé par un autre métal. C'est ainsi que s'expliquerait la précipitation incomplète de l'ammoniaque par le chorure de platine.

Lorsque l'anhydride absorbe plus de 2 équivalents de gaz ammoniac, l'excès de celui-ci joue le rôle de l'eau de cristallisation, à moins que l'acide qui résulte de la combinaison intime du premier équivalent d'ammoniaque ne soit un acide polybasique.

M. Laurent signale, en terminant la discussion théorique de son Mémoire, la production de la chloranilamide.

On prépare ce composé en versant de l'ammoniaque alcoolique

sur du chloranil : il se forme, sous l'influence d'une douce chaleur, une bouillie d'aiguilles fines, d'un rouge foncé, qui se composent de $C^{12}O^4Cl^2, Az^2H^4$.

La production s'explique par l'équation suivante :

$$\underset{\text{Chloranil.}}{C^{12}O^4Cl^4} + 4AzH^3 = \underset{\text{Chloranilamide.}}{C^{12}O^4Cl^2, Az^2H^4} + 2(ClH, AzH^3).$$

La potasse et l'acide sulfurique dissolvent la chloranilamide sans décomposition.

L'action de la potasse à chaud fournit du chloranilate avec dégagement d'ammoniaque.

211. — Sur la coloration de diverses fécules par la vapeur d'iode; par M. Gobley (*Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 121).

Les fécules qui se colorent indistinctement en bleu par l'eau iodée, prennent des colorations différentes lorsqu'on les expose à la vapeur d'iode. M. Gobley les dispose dans des verres de montre, sous une cloche qui renferme de l'iode.

L'amidon prend une couleur violacée ;

La fécule de pommes de terre, une couleur gris tourterelle ;

L'arrow-root vrai, une couleur café au lait clair ;

Le tapioka vrai, une couleur jaune, etc.

Les fécules ne sont colorées par l'iode qu'autant qu'elles sont humides; et la teinte qu'elles prennent paraît en rapport avec l'absorption qu'elles exercent simultanément sur l'eau et sur l'iode. Lorsqu'elles ont été desséchées à + 100 degrés, elles ne se colorent plus par la vapeur de l'iode ; mais celui-ci n'est pas moins fixé, car, si on les humecte ensuite, elles prennent leur coloration ordinaire.

212. — Sur la xyloïdine; par M. Buys Ballot (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 209).

La xyloïdine découverte par M. Braconnot et analysée par M. Pelouze, ne semble pas consister en une substance unique ; elle renferme au moins deux corps différents, dont l'un se dissout dans une solution étendue de potasse, tandis que l'autre reste insoluble. La solution potassique, traitée par l'acide acétique, donne un précipité blanc, floconneux, en partie soluble dans une grande quantité d'eau.

M. Ballot préfère aussi employer l'acide nitrique nitreux pour préparer la xyloïdine. Les analyses faites sur différents produits lui ont donné une quantité de carbone variable de 36,45 à 39,29 %; tandis que la formule admise par M. Pelouze suppose une proportion de carbone qui ne dépasserait pas 35,19.

213. — Du sucre contenu dans le maïs; par M. Pallas (*Extrait d'un Mémoire de physiologie végétale. — Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 813).

M. Pallas annonce que l'on augmente notablement la proportion de sucre contenu dans le maïs en enlevant, soit les feuilles, soit les fleurs mâles ou femelles de cette plante.

214. — Mémoire sur la composition chimique du vesou et de la canne à sucre créole de l'île de Cuba; par M. Casaseca (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 39).

M. Casaseca a soumis à l'analyse le vesou de la canne créole, qu'il considère comme un terme moyen entre les cannes d'Otaïti blanche, cristalline et rubanée. Le vesou provenant de cannes cultivées aux portes de la Havane, renfermait :

En matières solides. .	21,2
Eau.	78,8
	100,0

Le vesou examiné par M. Péligot provenait de la canne d'Otaïti, cultivée à la Martinique, et contenait :

En matières solides. . .	21,3
Eau.	78,7

100 grammes du vesou de la canne créole ont fourni à M. Casaseca un résidu salin de 0,14 gr.

200 grammes du même vesou, traités par le sous-acétate de plomb, ont produit un précipité qui, amené à un état complet de dessiccation, puis calciné, a perdu 0,24, ce qui fait 1,2 par 1000 parties de vesou, en supposant que cette perte représente exactement tous les produits organiques étrangers au sucre et aux matériaux salins contenus dans le vesou.

M. Casaseca, à la suite de cette analyse, dispose ainsi les matières qui composent le vesou :

Sucre.	209,4
Eau.	788,0
Sels minéraux.	1,4
Autres produits organiques. .	1,2
	1000,0

Ce résultat est très-voisin de celui qui a été obtenu par M. Péligot :

Sucre.	209,0
Eau.	787,0
Sels minéraux.	1,7
Autres produits organiques. .	2,3
	1000,0

M. Casaseca, rapprochant le résultat qui lui est propre de celui qui appartient à M. Péligot, ainsi que différentes données pratiques, fait observer que c'est surtout par la quantité d'eau que les vesous devront différer entre eux, et que cette quantité d'eau sera subordonnée à la sécheresse ou à l'humidité, et à la nature des différents terrains. Les différentes espèces de cannes exerceraient leur influence sur la quantité et non sur la qualité du vesou.

M. Casaseca déduit de ses expériences les proportions suivantes, dans les principes de la canne à sucre :

Eau.	65,9
Sucre et matières organiques et inorganiques. . .	17,7
Ligneux.	16,4

C'est un résultat qui offre des différences assez notables avec celui que M. Péligot a obtenu.

Eau.	72,1
Sucre, etc.	18,0
Ligneux.	9,9

Mais certains rendements de vesou, cités par M. Casaseca, porteraient à croire que ces différences peuvent être considérables :

Canne rubanée. — Moulin à eau.

Vesou.	45 livres.
Bagasse.	55
	100

Canne cristalline. — Moulin à vapeur.

Vesou.	35 livres.
Bagasse.	65
	100

Canne d'Otaïti. — Moulin à bœufs.

Vesou.	56 livres.
Bagasse..	44
	100

Canne d'Otaïti. — Moulin à eau.

Vesou.	57
Bagasse.	43

La canne d'Otaïti serait ainsi d'une culture préférable, sous le rapport du rendement en vesou.

215. — Moyen saccharimétrique propre à faire connaître promptement la quantité de sucre contenue dans la betterave ou dans tout autre produit sucré; par M. Barreswil (*Journal de pharmacie*, 3e série. Octobre 1844, p. 301).

Ce procédé repose sur une réaction remarquable découverte par M. Trommer; ce chimiste a reconnu que le sucre de raisin réduit immédiatement le bioxyde de cuivre dissous dans la potasse caustique, tandis que le sucre de canne n'agit pas sur cette dissolution.

M. Barreswil s'est assuré que la réduction était proportionnelle à la quantité de sucre engagée dans la réaction. Comme on peut toujours convertir le sucre de canne en sucre de raisin en faisant bouillir sa dissolution avec quelques gouttes d'acide sulfurique, le procédé de M. Barreswil peut s'appliquer à la détermination de l'un ou de l'autre sucre, et même à la détermination de leur mélange.

L'exécution du procédé consiste à préparer une liqueur normale de cuivre, dont un volume déterminé détruit une quantité de sucre

connue. Cette liqueur cuivreuse se prépare en dissolvant ensemble du sulfate de cuivre, du tartrate de potasse et de la potasse caustique. On obtient ainsi une liqueur bleue que l'on mesure et que l'on porte à l'ébullition dans une petite capsule de porcelaine : on y ajoute ensuite, goutte à goutte, la solution saccharine contenue dans une burette graduée. A chaque addition, il se produit un nuage jaune d'hydrate cuivreux qui surnage la liqueur et se convertit bientôt en une poudre rouge intense de protoxyde de cuivre qui se dépose. On arrive ainsi à détruire entièrement la coloration bleue ; on s'arrête alors, et le volume de la liqueur sucrée, employé pour obtenir ce résultat, se trouve renfermer précisément la quantité de sucre à laquelle correspond la *mesure* de liqueur cuivreuse.

216. — Sur le mucilage végétal et la bassorine ; par M. SCHMIDT (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLI, p. 29).

Il résultait des analyses de M. Mulder, que les substances désignées sous les noms de *mucilage des végétaux, bassorine, cérasine, prunine, adragantine,* etc., se rapprochaient beaucoup, par leur composition et leurs réactions, de l'acide pectique ; et devaient être rangées avec cet acide dans la classe des composés organiques contenant une quantité d'oxygène trop grande ou trop faible pour former de l'eau avec l'hydrogène. M. Schmidt, après avoir repris les expériences de M. Mulder, est arrivé, de son côté, à des résultats différents, et il place ces mêmes substances dans la classe des composés organiques renfermant l'oxygène et l'hydrogène, exactement dans les proportions pour former de l'eau.

M. Mulder avait trouvé que lorsqu'au mucilage du salep bouilli avec la potasse, on ajoute une petite quantité de chlorure de calcium, il se forme, après le refroidissement, une gelée qu'il regardait comme du pectate de chaux. Selon M. Schmidt, cette expérience réussit également en substituant de l'amidon ordinaire au mucilage du salep ; et il part de là pour conclure que le prétendu pectate de chaux de M. Mulder est une sorte de combinaison de la chaux avec l'amidon.

Après avoir insisté sur l'impossibilité de retirer de l'acide pectique du mucilage végétal, M. Schmidt démontre que sous l'influence des acides étendus, et d'une température convenable, le mucilage

extrait d'un grand nombre de végétaux se transforme constamment en sucre de raisin, et en gomme précipitable par l'alcool. L'auteur fait en outre observer que les propriétés physiques de ce mucilage peuvent être singulièrement modifiées par les sels calcaires qui l'accompagnent, et que la présence d'un acide organique (acide malique?) combiné avec la chaux, peut expliquer les différences des résultats analytiques obtenus par M. Mulder.

Indépendamment des sels calcaires le mucilage végétal renferme presque toujours des granules d'amidon et une certaine quantité de matières azotées. Pour l'avoir pur, M. Schmidt fait digérer la matière brute dans l'eau distillée, la masse gonflée et devenue transparente est traitée par l'alcool acidulé par l'acide hydrochlorique, puis pressée dans un linge pour séparer le liquide contenant les sels calcaires. On répète cette opération jusqu'à ce que l'alcool acide ne laisse, par l'évaporation, aucun résidu fixe.

Cette méthode de purification, employée pour la préparation du mucilage de l'adragante, est également applicable aux mucilages extraits de différents végétaux.

Ainsi préparé et chauffé à + 110 degrés le mucilage végétal a sensiblement la même composition que l'amidon $C^{12}H^{10}O^{10}$; la gomme précipitée par l'alcool après l'action des acides étendus sur le mucilage végétal, et desséchée à + 180 degrés se représente par $C^{12}H^{9}O^{9}$. Enfin le sucre de raisin obtenu en même temps, ne diffère en rien du sucre de raisin ordinaire.

Les recherches de M. Schmidt ont porté sur : 1° la gomme adragante; 2° la gomme de cerisier; 3° le salep; 4° le mucilage des semences de coing; 5° le mucilage des semences de plantain; 6° le mucilage des semences de lin; 7° le mucilage de la semence de quelques espèces de sauge; 8° le mucilage de la racine de guimauve; 9° le mucilage de la racine de consoude; 10° le mucilage de quelques espèces d'algues marines et de lichens.

217. — Sur l'existence de la mannite dans le laminaria zaccharina et quelques autres algues marines; par M. STENHOUSE (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 349).

Déjà MM. Vauquelin et Gaultier de Claubry avaient observé que le *laminaria zaccharina* renfermait une matière sucrée que ce der-

nier chimiste appela de la *manne*, sans la soumettre à un examen approfondi.

M. Stenhouse, traitant cette algue par l'eau et reprenant l'extrait aqueux par de l'alcool bouillant, obtient de longs cristaux prismatiques qui, soumis à l'analyse, présentent la composition de la mannite ($C^6H^7O^6$).

Le *laminaria zaccharina* contient 12,15 p. $\frac{0}{0}$ de mannite. M. Stenhouse a examiné de la même manière plusieurs autres espèces de plantes marines (*halydris siliquosa*, *laminaria digitata*, *alaria esculenta*, *fucus serratus*, *rhodomenia palmata*, *fucus vesiculosus*, *fucus nodosus*), et il a trouvé dans toutes des quantités notables de mannite. Il conclut de ses recherches que la mannite beaucoup plus abondante dans la nature qu'on ne l'a cru, paraît remplacer dans les plantes marines le sucre de canne ou le sucre de raisin, si fréquents dans les végétaux terrestres.

M. Stenhouse indique, en passant, un moyen facile de distinguer la mannite du sucre de canne. Ce moyen consiste à traiter la matière par l'acide sulfurique concentré qui dissout la mannite sans la moindre coloration, tandis qu'il attaque le sucre de canne avec dégagement d'acide sulfureux. De même aussi la mannite se dissout à chaud dans une solution concentrée de potasse ou de soude, sans colorer la liqueur, pendant que le sucre de raisin se dissout avec coloration.

218. — De l'existence de la mannite dans les racines du triticum repens (chiendent) par M. STENHOUSE (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 354).

M. Pfaff avait annoncé que l'extrait des racines de chiendent, traité par l'alcool bouillant, donne des cristaux aciculaires, et il regarda ces cristaux comme une espèce particulière de sucre. M. Berzélius fut porté à les prendre pour de la mannite.

M. Stenhouse a repris l'expérience de M. Pfaff, et croit être parvenu à reconnaître que ces prétendus cristaux de mannite ne sont que du bioxalate de potasse.

219. — Note sur quelques produits de la canella alba (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 254).

MM. Meyer et Reiche ont fait quelques recherches sur l'écorce de la *canella alba*; ils ont reconnu que la substance de saveur sucrée

et cristallisable, décrite par Petroz et Robinet, est en effet de la mannite, et que l'on peut en obtenir au moins 8 p. $\frac{0}{0}$ du poids de cette écorce.

Les huiles essentielles obtenues par la distillation de l'écorce de la canella alba avec l'eau, ont été examinées par MM. Meyer et Reiche; la petite quantité des produits n'a pas permis d'isoler et de déterminer exactement la composition de ces différentes huiles. Cependant on peut admettre que la canella alba fournit au moins trois huiles différentes, dont l'une est certainement identique avec l'huile de *girofle* et l'autre très-probablement avec l'huile de *cajeput.*

L'écorce, séchée à l'air, a laissé, par la combustion, 6 p. $\frac{0}{0}$ de son poids de cendres. Cette cendre contenait au delà de 85 p. $\frac{0}{0}$ de carbonate de chaux, des traces de carbonate de potasse, environ $\frac{1}{2}$ p. $\frac{0}{0}$ de silice et 3 $\frac{1}{2}$ p. $\frac{0}{0}$ de phosphates de chaux, de magnésie et de manganèse; et en outre, des chlorures alcalins, des sulfates et phosphates de potasse et de soude (les sels de potasse et les sels de soude dans le rapport de 4 à 1), des traces d'oxyde de fer et d'alumine.

220. — Recherches sur la mannite et l'acide lactique; par M. P.-A. Favre (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 71).

La mannite se combine à l'oxyde de plomb lorsqu'on verse sa solution aqueuse concentrée dans une dissolution chaude d'acétate de plomb ammoniacal; on a soin de laisser un excès du sel de plomb. Par le refroidissement, il se dépose des lamelles minces, amiantacées, qui ont pour formule :

$$C^6H^5O^4 + 2PbO.$$

Deux équivalents d'eau, contenus dans la mannite, $C^6H^7O^6$, se trouvent éliminés par l'oxyde de plomb.

Ce composé, altérable par l'acide carbonique de l'air, doit être desséché dans le vide à $+ 130$ degrés.

L'eau le décompose en laissant un produit plus basique, qui a pour formule $C^6H^5O^4 + 3PbO$.

La mannite peut s'isoler de cette combinaison et se reproduire avec ses propriétés primitives.

La mannite paraît se combiner avec d'autres bases : potasse,

chaux, baryte, qui ne l'altèrent pas, même à l'ébullition, lorsque leur dissolution n'est pas trop concentrée.

L'oxyde d'agent est réduit assez rapidement par la mannite.

Il suffit de verser de l'acide sulfurique concentré sur la mannite pour obtenir une combinaison; 2 équivalents d'eau sont éliminés, et l'acide sulfurique cesse de précipiter par la chaux et la baryte. L'acide sulfomannitique se sépare de l'acide sulfurique en excès, par le carbonate de chaux, puis par l'acétate de baryte, qui achève de précipiter l'acide sulfurique. Le sulfomannitate de chaux, mêlé à l'acétate de chaux, est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool.

L'acétate de plomb basique donne un précipité très-abondant dans le sulfomannitate de chaux.

Ce dernier composé s'exprime, suivant M. Favre, par $2SO^3$, $C^6H^5O^4 + 4PbO$.

On isole l'acide du composé plombique à l'aide d'un courant d'hydrogène sulfuré.

L'acide se décompose par l'ébullition et précipite alors les sels de chaux et de baryte.

La mannite, distillée avec huit fois son poids de chaux, produit les mêmes phénomènes que le sucre. Il se dégage de l'hydrogène et en même temps se forme un produit huileux, qui rappelle les propriétés de la métacétone, C^6H^5O.

M. Favre retrouve aussi ce dernier composé dans les produits de la distillation du lactate de chaux, dont il se propose de faire l'étude.

221. — Sur l'acide sulfomannitique et sur le poids atomique de la mannite; par MM. W. Knop et G. Schnedermann (*Annalen der chemie und pharmacie,* vol. XLI, p. 132).

Les auteurs de ce travail ont cherché à déterminer l'équivalent de la mannite, en partant de la combinaison que cette substance forme avec l'acide sulfurique. Les nombres que la mannite fournit en centièmes permettent l'indécision entre $C^8H^9O^8$ et $C^6H^7O^6$.

La combinaison de la mannite avec le plomb, décrite par M. Favre, avait conduit ce chimiste à choisir la dernière de ces formules, qui se trouvait également en rapport avec la combinaison sulfomannitique. Les expériences de MM. Knop et G. Schnedermann ne s'accordent point avec celles de M. Favre. Les chimistes allemands représentent, en effet, les sulfomannitates par $2MO + 4SO^3 + C^8H^7O^6$, combinaison dans laquelle la mannite, représentée par $C^8H^9O^8$, a

perdu 2 équivalents d'eau, tandis que M. Favre assigne au sulfomannitate de plomb cette formule très-différente :

$$4PbO + 2SO^3, C^6H^5O^4.$$

La constitution très-variable des oxydes de plomb peut servir à expliquer une partie de ces divergences; mais la différence énorme qui se présente dans les proportions relatives de mannite et d'acide sulfurique reste inexplicable. Existerait-il plusieurs combinaisons d'acide sulfurique et de mannite? De nouvelles recherches sont évidemment nécessaires; et, dans tous les cas, la constitution des combinaisons plombiques nous semble offrir un moyen assez infidèle pour arriver à la détermination des équivalents organiques.

222. — Préparation du lactate de protoxyde de fer; par M. WILL (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLVIII, p. 449).

On fait digérer pendant plusieurs jours, à une température de 30 à 40 degrés, un mélange de 32 parties de petit lait, de 1 partie de sucre de lait pulvérisé, et de 1 partie de limaille de fer. Dès que le sucre de lait s'est dissous, on en ajoute une nouvelle portion qui, sous l'influence de la caséine, se transforme de nouveau en acide lactique; et, lorsque le lactate commence à se déposer sous forme d'une poudre blanche, cristalline, on porte le tout à l'ébullition et on filtre la liqueur encore chaude dans un vase qui puisse être parfaitement fermé. Par le refroidissement, le lactate de protoxyde de fer se dépose cristallisé en petits prismes compactes. Ces cristaux se forment lentement, et il faut attendre plusieurs jours pour que tout le sel se soit déposé. Ce sel peut être soumis à une nouvelle cristallisation, en le dissolvant dans de l'eau bouillante. L'analyse a démontré que c'est du lactate de protoxyde de fer pur.

223. — Recherches sur quelques lactates; par M. LEPAGE (*Journal de chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 8).

L'éther lactique s'obtient en distillant 2 parties de lactate de chaux sec et pulvérisé, 2 parties d'alcool rectifié et 1 partie $\frac{1}{2}$ d'acide sulfurique à 66 degrés. L'opération doit être arrêtée dès que la matière commence à brunir. Le produit de la distillation est ensuite rectifié sur du chlorure de calcium.

L'éther lactique est liquide, transparent, incolore, doué d'une odeur qui rappelle un peu celle du rhum; sa densité est de 0,866 à

+ 9 degrés; il bout à 77°. Il se dissout dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les alcalis le détruisent et régénèrent de l'acide lactique et de l'alcool.

L'éther lactique du méthylène n'a pu être obtenu par M. Lepage, qui a cherché aussi à produire le lactate de protoxyde d'antimoine, mais sans y réussir.

Le lactate de cadmium est un sel blanc, solide, cristallisé en petites aiguilles, soluble dans 8 à 9 parties d'eau froide, dans 4 parties d'eau chaude, insoluble dans l'alcool. La dissolution de ce sel, saturée à chaud, ne cristallise pas par le refroidissement, même après 8 jours de repos ; mais, si on la chauffe de nouveau, jusqu'à formation de pellicule, tout se prend en masse par le refroidissement.

224. — Sur l'acide saccharique; par M. Heintz (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 183).

Les résultats différents obtenus par les chimistes qui se sont occupés de l'étude de l'acide saccharique, ont engagé M. Heintz à entreprendre à ce sujet de nouvelles recherches.

Il prépare l'acide saccharique en traitant une partie de sucre de canne par 3 parties d'acide nitrique d'une densité de 1,025 ; le mélange est porté à une température qui ne dépasse pas + 50 degrés, afin d'éviter la formation de l'acide oxalique.

Par l'addition du carbonate de potasse, il se produit un saccharate acide de potasse très-peu soluble. Pour isoler l'acide saccharique, il faut décomposer le saccharate de cadmium par l'hydrogène sulfuré, car le sel de plomb a une tendance à former des sels doubles; et l'excès d'acide sulfurique nécessaire pour décomposer le sel de baryte, altère l'acide saccharique.

Cet acide, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, paraît être, contrairement aux assertions de MM. Guérin-Varry et Erdmann, tout à fait incristallisable.

M. Heintz a préparé et analysé les saccharates suivants, en général peu solubles dans l'eau.

Saccharate acide de potasse	$C^{12}H^{18}O^{15} + KO$
Saccharate neutre de potasse	$C^{6}H^{8}O^{7} + KO$
Saccharate acide d'ammoniaque	$C^{12}H^{18}O^{15} + AzH^{3}HO$
Saccharate de magnésie	$C^{6}H^{8}O^{7} + MgO + 3HO$ (desséché à + 100 degrés)

Saccharate de baryte	$C^6H^8O^7 + BaO$
Saccharate de chaux	$C^6H^8O^7 + CaOHO$
Saccharate de zinc	$C^6H^8O^7 + ZnOHO$.

Lorsqu'on traite directement le zinc métallique par l'acide saccharique, on obtient un sel presque insoluble dans l'eau, et qui a pour formule $C^{12}H^{18}O^{15} + 2ZnO$.

Saccharate de cadmium	$C^6H^8O^7 + CdO$
Sel double de plomb	$(C^6H^8O^7 + PbO) + (AzO^5PbO)$
Saccharate de bismuth	$C^6H^8O^7 + Bi^2O^3$
Saccharate d'argent	$C^6H^8O^7 + AgO$.

L'analyse de ces différents saccharates conduit à la formule $C^6H^8O^7$ pour l'acide saccharique anhydre. M. Heintz n'a pu parvenir à dessécher convenablement l'acide saccharique libre, pour le soumettre à l'analyse.

Ce résultat, d'accord avec la composition que déjà M. Hesse avait assignée à l'acide saccharique, diffère de la formule $C^4H^6O^6$, attribuée, par M. Guérin-Varry, à ce même acide, qu'il appelle acide oxalhydrique.

225. — Recherches sur les acides volatils à 6 atomes d'oxygène; par M. Aug. Cahours (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 795).

Lorsqu'on distille l'essence d'anis avec l'acide nitrique affaibli, il se forme une huile rougeâtre qui gagne le fond de la liqueur nitrique. Si l'on recueille cette huile et qu'on la lave avec soin, puis qu'on la distille, elle laisse un résidu de charbon, et fournit dans le récipient de l'appareil distillatoire deux substances : l'une, cristalline, consiste en acide anisique; l'autre possède une composition particulière qui ne diffère de l'acide anisique que par deux équivalents d'oxygène.

Ce produit nouveau, qui a pour formule $C^{16}H^8O^4$, offre toutes les propriétés d'un hydrure analogue à ceux de benzoyle et de salicyle.

L'essence d'anis paraît se dédoubler dans cette réaction en *hydrure d'anisyle*, premier produit d'oxydation, et en surcarbure d'hydrogène qui se brûle en fournissant des acides oxalique et carbonique :

$$\underset{\text{Essence d'anis.}}{C^{20}H^{12}O^2} = C^4H^4 + \underset{\text{Hydrure d'anisyle.}}{C^{16}H^8O^4}.$$

L'hydrure d'anisyle s'oxyde au contact de l'air et produit de l'acide anisique.

Il éprouve la même transformation, et dégage de l'hydrogène au contact de la potasse caustique.

Le chlore enlève 1 équivalent d'hydrogène auquel il se substitue; il en est de même du brome.

Par un contact prolongé, l'ammoniaque caustique transforme l'hydrure d'anisyle en une substance cristalline analogue à la salhydramide.

L'acide anisique renferme, ainsi que l'acide salicylique, 6 équivalents d'oxygène : il forme un éther qui ne joue pas le rôle d'acide, mais qui se trouve attaqué par le chlore, de même que l'éther salicylique, tandis que la molécule d'éther reste intacte.

Tous les éthers fournis par l'acide anisique ou ses dérivés avec l'esprit de bois, se trouvent isomères avec les éthers qui s'obtiennent à l'aide de l'alcool ordinaire et de l'acide salicylique, ou de ses dérivés. M. Cahours se propose d'étudier comparativement les propriétés physiques de ces différents isomères.

226. — Sur la proportion de bitartrate de potasse contenue dans les vinaigres; par M. Lassaigne (*Journal de chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 472).

Du vinaigre blanc d'Orléans a fourni 2,5 gr. de bitartrate par litre; du vin blanc de Sancerre (1842) renfermait 2,20 gr. de ce même sel.

M. Lassaigne fait remarquer que du vin du canton de Tonnerre, analysé par M. Jacob, lui a fourni quatre fois moins de bitartrate de potasse.

227. — Sur quelques tartrates et racémates; par M. Werther (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 385).

Les sels étudiés et analysés par M. Werther sont :

Le tartrate de soude et de cuivre, $NaO\overline{T}$ (1) $+ CuO\overline{T} + 2CuO + 7HO$. Il est obtenu en ajoutant à une solution bouillante de carbonate de soude le tartrate de cuivre par petites portions.

Le racémate double de soude et de cuivre, $NaO\overline{R}$ (2) $+ CuO, HO + 3HO$, obtenu en traitant par l'alcool un mélange de soude et de racémate de cuivre.

(1) $\overline{T} =$
(2) $\overline{R} =$ $\Big\} C^4H^2O^5 = 825{,}0$

M. Werther considère ici l'oxyde de cuivre comme jouant le rôle de l'eau d'hydratation, et il cite comme exemples de ce genre les combinaisons du chlorure de sodium avec le sucre de raisin, du nitrate d'argent avec l'urée.

Le tartrate de plomb, $PbO\overline{T} + 2HO$, obtenu en traitant l'acétate neutre de plomb par le tartrate neutre de potasse.

Le racémate double de potasse et d'acide arsénieux, $KO\overline{R} + AsO^3\overline{R} + 3HO$, obtenu en faisant digérer le racémate acide de potasse avec une quantité correspondante d'acide arsénieux.

Racémate double de soude et d'acide arsénieux, $NaO\overline{R} + AsO^3\overline{R}$, $+ 5HO$.

Ce sel est plus facile à préparer que le précédent. L'acide racémique est divisé en deux parties, dont l'une est saturée par la soude, et l'autre mélangée avec l'acide arsénieux; celle-ci est ensuite ajoutée à la solution bouillante de la première. La liqueur laisse, par le refroidissement, déposer des cristaux de racémate double de soude et d'acide arsénieux.

Racémate double d'ammoniaque et d'acide arsénieux, $AzH^4O, \overline{R} + AsO^3\overline{R} + HO$.

Ce sel s'obtient de la même manière que le précédent, mais en quantité beaucoup moins grande; car, dès qu'on ajoute au racémate neutre d'ammoniaque le mélange d'acide racémique et d'acide arsénieux, il se sépare en même temps du biracémate d'ammoniaque, dont il est impossible d'empêcher la formation. Ce sel n'est point dissous, même en le faisant bouillir pendant plusieurs heures avec une quantité suffisante d'acide arsénieux. Il est séparé par le filtre; et la liqueur filtrée, convenablement évaporée, laisse déposer le racémate double d'ammoniaque et d'acide arsénieux à l'état cristallisé.

En essayant de former avec l'acide tartrique des combinaisons analogues aux sels indiqués, M. Werther n'a réussi qu'à produire, quoique avec beaucoup de difficulté, le *tartrate double d'ammoniaque et d'acide arsénieux*, $AzH^4O, \overline{T} + AsO^3\overline{T} + HO$. Pour l'obtenir il faut faire bouillir longtemps la solution de tartrate d'ammoniaque avec l'acide tartrique mêlé d'acide arsénieux. A mesure que l'on concentre la liqueur, il se forme à la surface une croûte cristalline de tartrate acide d'ammoniaque mêlé d'un peu d'acide arsénieux, qu'il faut enlever à différentes reprises.

228. — Recherches sur les fumarates et la constitution de l'acide fumarique; par M. Théod. Rieckher (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 31).

M. Rieckher a présenté les résultats de ses observations sur les fumarates, jusqu'ici assez imparfaitement connus.

L'acide fumarique $C^4HO^3 + HO$, acide paramaléique de M. Pelouze, donne avec l'acétate neutre de plomb un précipité blanc soluble dans l'eau chaude, et pouvant cristalliser sous forme d'aiguilles minces et brillantes.

Formule du sel cristallisé $PbO,C^4HO^3 + 2$ aq. Les 2 équivalents d'eau sont chassés à 100 degrés.

Lorsqu'on traite le fumarate neutre de plomb par l'ammoniaque, on obtient un sel basique ne se décomposant pas encore à 230 degrés, et ayant pour formule : $3PbO, C^4HO^3$.

Une dissolution étendue d'acide fumarique a donné, avec l'acétate de plomb contenant probablement un peu d'acétate basique, un fumarate de plomb à 3 équivalents d'eau : $PbO, C^4HO^3 + 3$aq. Ce sel devient anhydre à 100 degrés.

Enfin, avec le fumarate acide de potasse et l'acétate de plomb basique, on obtient un précipité volumineux, perdant son eau à 130 degrés, et ayant pour formule : $3PbO,2C^4HO^3$.

Le fumarate de baryte BaO,C^4HO^3 est anhydre, et s'obtient sous forme d'une poudre cristalline peu soluble dans l'eau, en décomposant l'acétate de baryte par l'acide fumarique.

Le fumarate de strontiane, $SrO,C^4HO^3 + 3$Aq :, ne se déshydrate complétement qu'à 200 degrés; il est peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Le fumarate de chaux s'obtient facilement en petits cristaux brillants, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool; ce sel cristallisé $CaO,C^4HO^3 + 3$aq : devient anhydre à 200 degrés.

Le fumarate de magnésie est très-soluble dans l'eau, et ne s'obtient cristallisé qu'en évaporant sa dissolution en consistance sirupeuse. Desséché à l'air, ce sel contient 4 équivalents d'eau $MgO, C^4HO^3 + 4$aq : à 100 degrés; il retient encore 2 équivalents d'eau : à 200 degrés, il devient anhydre : MgO,C^4HO^3.

L'acide fumarique se combine directement à l'oxyde de zinc hydraté pour donner le *fumarate de zinc* qui peut cristalliser en

prismes réguliers non efflorescents, solubles dans l'eau et l'alcool étendu. Ce sel cristallisé a pour formule $2(ZnO, C^4HO^3) + 3aq$. A 120 degrés il perd son eau et devient ZnO, C^4HO^3. En évaporant lentement la liqueur, on peut obtenir un fumarate de zinc en beaux cristaux réguliers efflorescents, ayant pour formule : $ZnO, C^4HO^3 + 4aq$.

Le fumarate de cuivre cristallise avec 3 équivalents d'eau : à 100 degrés il en perd deux, et à 200 il devient anhydre CuO, C^4HO^3. Ce sel se décompose au-dessous de 230 degrés.

Les fumarates de manganèse, de cobalt, de nickel contiennent 3 équivalents d'eau.

Le fumarate neutre de potasse cristallise en petits prismes brillants : $KO, C^4HO^3 + 2aq$. : à 100 degrés, le sel perd ses 2 équivalents d'eau et devient efflorescent.

Il existe un fumarate acide de potasse cristallisant en aiguilles, moins soluble dans l'eau que le sel neutre. Une température de 200 degrés ne le fait point changer de poids. Il a pour formule : $KO, C^4HO^3 + C^4HO^3, HO$.

Le fumarate de soude cristallisé a pour formule : $NaO, C^4HO^3 + 3aq$: précipité par l'alcool, ce sel ne contient qu'un équivalent d'eau, il peut être complétement déshydraté. Le fumarate acide de soude n'existe pas.

L'acide fumarique donne, avec le carbonate d'ammoniaque, de beaux cristaux réguliers à réaction acide, solubles dans l'eau et l'alcool, ayant pour formule : $AzH^3HO, 2C^4HO^3$.

Les fumarates de protoxyde de mercure et d'argent sont anhydres.

Le peroxyde de fer hydraté et récemment précipité ne se combine ni à chaud ni à froid avec l'acide fumarique; mais en traitant le perchlorure de fer par le fumarate de potasse, on obtient un fumarate de peroxyde de fer dont la formule est $Fe^2O^3, 2C^4HO^3$.

L'oxyde de chrome et l'alumine ne paraissent pas se combiner avec l'acide fumarique. Il n'existe pas non plus de composé analogue à l'émétique.

229. — De l'acide maléique et des principaux maléates; par M. Ph. Büchner jeune (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 57).

M. Büchner a préparé et analysé un grand nombre de maléates. Doublant la formule donnée par M. Pelouze à l'acide maléique libre, M. Büchner représente cet acide par : $C^8H^2O^6 + 2HO$.

Le maléate neutre de potasse $C^8H^2O^6$, 2KO. Ce sel précipité par l'alcool, sous forme d'une poudre blanche cristalline, ne perd rien à 100 degrés après avoir été desséché sur l'acide sulfurique.

Le maléate acide de potasse $C^8H^2O^6$, KO + 2HO, contient 2 équivalents d'eau qui ne sont pas chassés à 100 degrés.

Le maléate neutre de soude $C^8H^2O^6$, NaOHO + aq., contient en tout 7 équivalents d'eau, dont 6 sont éliminés à 100 degrés.

Maléate à base double de potasse et de soude $C^8H^2O^6$KO, NaO + 2aq. Ce sel desséché sur l'acide sulfurique perd à 100 degrés 2 équivalents d'eau, et devient anhydre.

Le maléate neutre d'ammoniaque attire si fortement l'humidité atmosphérique, qu'il a été impossible d'en faire une analyse exacte.

Le maléate acide d'ammoniaque $C^8H^2O^6$, AzH^4O, HO, peut cristalliser, et n'est pas déliquescent ; il ne contient que 1 seul équivalent d'eau inhérent à sa constitution.

Maléate neutre de baryte $C^8H^2O^6$, 2BaO, 2HO + 2aq., chassés à 100 degrés.

Maléate acide de baryte $C^8H^2O^6$BaO, HO + 5aq., chassés à 100 degrés.

Maléate neutre de chaux $C^8H^2O^6$, 2CaO, 2HO, ne perd rien à 100 degrés.

Maléate acide de chaux $C^8H^2O^6$, CaO, HO + 5aq., chassés à 100 degrés.

Maléate neutre de strontiane $C^8H^2O^6$, 2SrO, 2HO + 8aq., chassés à 100 degrés.

Maléate acide de strontiane $C^8H^2O^6$SrO, HO + 8aq., chassés à 100 degrés.

Maléate neutre de magnésie $C^8H^2O^6$, 2MgO + 7aq., chassés à 100 degrés.

Maléate acide de magnésie $C^8H^2O^6$MgO + 7aq., chassés à 100 degrés.

Maléate de nickel $C^8H^2O^6$, 2NiO, 2HO, ne perdant rien à 100 degrés.

Maléate de zinc $C^8H^2O^6$, 2ZnO, 4HO ne perdant rien à 100 degrés.

Maléate de plomb (1) $C^8H^2O^6$, 2PbO, 2HO + 4aq., chassés à 100 degrés.

(1) Ce résultat est différent de celui communiqué par M. Pelouze ; il a admis que le maléate de plomb contient 3 *équiv.* d'eau qu'il peut perdre par la cha-

Maléate de cuivre $C^8H^2O^6$, 2ÇuO, 2HO, ne perdant rien à 100 degrés.

Maléate de cuivre et d'ammoniaque $C^8H^2O^6$, 2CuO, $2AzH^4O + 2aq.$, chassés à 100 degrés.

Maléate neutre d'argent $C^8H^2O^6$, 2AgO.

Maléate acide d'argent $C^8H^2O^6$, AgOHO, ne perdant rien à 100 degrés.

En résumé, l'analyse des maléates neutres d'argent et de potasse place l'acide maléique au nombre des acides *bibasiques*. Les 2 équivalents d'eau de l'acide hydraté sont remplacés par 2 équivalents de bases.

Quelques autres maléates présentent une disposition particulière. Les 2 équivalents de base sont accompagnés de 2 équivalents d'eau qui ne sont pas éliminés à 100 degrés. Il ne faudrait pas en conclure que ces 2 équivalents d'eau sont inhérents à la constitution de l'acide maléique. Cet état d'hydratation peut tenir à la nature même des bases, et il eût été à désirer que, pour éclaircir cette question, M. Büchner eût fait intervenir une température supérieure à 100 degrés.

L'auteur paraît disposé à admettre que l'eau retenue dans les maléates neutres pourrait être remplacée par d'autres maléates neutres à bases d'oxydes métalliques; l'on aurait ainsi une série de sels doubles, tels que maléate double de cuivre et de potasse, maléate double de nickel et de potasse. Cette série intéressante de sels doubles n'a pas été étudiée.

230. — Source d'acide malique dans les tiges de la rhubarbe; par M. Th. Everitt (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 327).

M. Thomas Everitt a trouvé que les tiges de la *rhubarbe* peuvent donner avec facilité une quantité considérable d'*acide malique*. Le jus exprimé des tiges pilées est traité par un lait de chaux jusqu'à léger excès; à la liqueur filtrée bouillante on ajoute du nitrate de plomb; le malate de plomb cristallise aisément par refroidissement, surtout si l'on a eu soin d'ajouter à la liqueur environ 2 pour 100

leur en devenant anhydre (*Annales de chimie et de physique*, 2e série, t. LVI, p. 80).

d'acide acétique ou d'acide malique libre. Il est important de ne pas élever la température du liquide au-dessus de 70 degrés, car par l'ébullition le malate de plomb perd, suivant M. Everitt, les deux tiers de son eau de cristallisation, et se transforme en une masse pâteuse qui devient cassante comme de la résine en refroidissant.

Quatre litres et demi de jus d'une densité de 1,022 ont pu fournir 724 gr. acide malique sec, 20 gr. acide oxalique et quelques traces d'acide acétique.

Dans son étude des tiges de la rhubarbe (*Annales de chimie et de physique*, t. VIII, p. 402), M. Lassaigne n'a parlé que de l'acide oxalique.

231. — Des acides contenus dans les pommes de terre: par M. Ilisch (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. LI, p. 246).

M. Ilisch a constaté que le suc exprimé des pommes de terre râpées contient de l'*acide malique;* il a préparé et analysé les malates d'argent et de chaux. A côté de l'acide malique on trouve dans le même suc l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique.

232. — Sur quelques méconates et coménates; par M. Stenhouse (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. LI, p. 231).

Pour compléter l'histoire de l'acide méconique et de l'acide coménique, M. Stenhouse a repris l'analyse de quelques-uns des sels que ces acides forment avec les oxydes métalliques :

Méconates. — Méconate de plomb : $C^{14}H^{3}O^{13} + 3PbO + 2aq.$ M. Stenhouse n'a pu obtenir le sel auquel Robiquet a donné la formule : $C^{14}H^{3}O^{13} + 2PbO + aq.$ L'acide méconique produit avec l'oxyde de fer des sels rouges dont la composition ne paraît pas être constante.

Il existe cependant un méconate double de fer et d'ammoniaque d'un rouge carmin, dont la formule n'a pu être exactement déterminée.

Coménates. — Coménate acide d'ammoniaque : $C^{12}H^{2}O^{8} + AzH^{3} + HO + aq.$

Coménate de plomb : $C^{12}H^{2}O^{8} + 2PbO + 2HO$.
Coménate de cuivre : $C^{12}H^{2}O^{8} + 2CuO + 2HO$.
Coménate d'argent : $C^{12}H^{2}O^{8} + AgO + HO$.

233. — Produits de la distillation de l'acide méconique; par M. John Stenhouse (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 18).

Les produits de la distillation de l'acide méconique ont fourni à M. John Stenhouse un sujet de travail intéressant.

M. Stenhouse prépare l'acide pyroméconique, analysé par Robiquet, en chauffant entre 266 et 288 degrés les acides méconique ou coménique, ou mieux encore en distillant le méconate acide de cuivre. Le méconate neutre de cuivre ne produit qu'une petite quantité d'acide pyroméconique, et le méconate de chaux donne par la distillation des produits empyreumatiques. Préparé par l'une de ces méthodes, l'acide pyroméconique est souillé d'une huile empyreumatique et d'acide acétique. Une nouvelle distillation le purifie, et on l'obtient aisément sous forme de longs prismes incolores en le faisant cristalliser dans l'alcool. Exposés au contact de l'air humide, ces cristaux se colorent assez rapidement.

Les résultats des analyses de M. Stenhouse s'accordent exactement avec la formule donnée par Robiquet pour l'acide pyroméconique isolé $C^{10}H^{3}O^{5} + HO$.

L'acide pyroméconique pur rougit à peine le papier de tournesol et cristallise sans altération dans une solution alcoolique de potasse. On a plusieurs exemples dans lesquelles la potasse entre moins facilement que d'autres bases en combinaison avec certains acides, mais ce fait est le premier qui montre un acide résistant à l'action si générale de la potasse.

Ce fait avait déjà été observé par Robiquet, M. Stenhouse l'a également constaté à l'égard de l'ammoniaque.

Le pyroméconate de plomb obtenu en saturant l'acide pyroméconique par l'oxyde de plomb hydraté a été analysé par Robiquet. La formule de ce sel est : $C^{10}H^{3}O^{5}, PbO$.

M. Stenhouse a préparé et analysé les pyroméconates de cuivre et de fer.

Le pyroméconate de cuivre s'obtient en saturant une solution bouillante d'acide pyroméconique par l'oxyde de cuivre hydraté.

Ce sel, peu soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles d'un vert d'émeraude, ne perdant rien à 100 degrés; il a pour formule: $C^{10}H^{3}O^{5}CuO$.

On prépare le pyroméconate de fer en ajoutant du sulfate de peroxyde de fer à une solution bouillante d'acide pyroméconique. Par le refroidissement le sel cristallise en petits rhomboèdres d'un rouge de sang et de l'aspect brillant du grenat, peu solubles dans l'eau.

Le pyroméconate de fer a pour formule :

$$C^{30}H^{9}O^{15}Fe^{2}O^{3} = 3(C^{10}H^{3}O^{5})Fe^{2}O^{3}.$$

Dans ce sel, comme dans les autres pyroméconates neutres, l'oxygène de la base est à celui de l'acide dans le rapport de 1 à 5.

Le pyroméconate d'argent est très-peu stable. L'oxyde d'argent, chauffé dans un tube avec une solution d'acide pyroméconique, donne un miroir d'argent métallique sans dégagement gazeux.

L'acide pyroméconique ne donne pas de précipité dans les solutions des sels de chaux, de baryte et de strontiane.

Ainsi que l'a observé M. Liebig, l'acide pyroméconique est isomère avec l'acide pyromucique. La composition en centièmes et le poids atomique de ces deux acides sont les mêmes, et cependant ils possèdent des propriétés qui les distinguent facilement. Ainsi l'acide pyroméconique donne avec les sels de fer une belle couleur rouge, tandis que l'acide pyromucique n'y produit qu'une couleur d'un vert sale. L'acétate de plomb basique est précipité par l'acide pyromucique, il ne l'est pas par l'acide pyroméconique. Enfin l'acide pyromucique peut donner l'éther pyromucique, tandis que les acides pyroméconique, méconique et coménique se refusent à l'éthérification.

Dans la dernière période de la distillation de l'acide coménique on obtient, outre l'acide pyroméconique, une très-petite quantité d'un nouvel acide dont les cristaux s'attachent au col et aux parois de la cornue. Cet acide, observé déjà par Gruner et Robiquet, est facilement séparé de l'acide pyroméconique par un lavage à l'eau froide.

M. Stenhouse l'appelle acide *paracoménique*, sa composition en

centièmes étant la même que celle de l'acide coménique ; il a donc pour formule : $C^{12}H^4O^{10}$.

Plusieurs des propriétés de l'acide paracoménique tendraient à le faire confondre avec l'acide coménique, ces deux acides peuvent cependant se distinguer facilement. Ainsi l'acide paracoménique ne donne pas de précipité dans une solution d'acétate de cuivre, tandis que l'acide coménique donne un précipité abondant d'un jaune verdâtre.

M. Stenhouse aurait désiré déterminer le poids atomique de l'acide paracoménique au moyen de son sel d'argent, mais il n'a pu s'en procurer une quantité suffisante.

Les acides coménique et paracoménique donnent avec les sels de fer au maximum une coloration d'un rouge de sang. Après quelques heures de repos la liqueur laisse déposer de petits cristaux noirs ressemblant beaucoup à du charbon grossièrement pulvérisé. Ce sel est peu soluble dans l'eau. L'analyse du coménate de fer, desséché à 100 degrés, a conduit à la formule :

$$C^{24}H^{11}O^{23}Fe^2O^3 = C^{12}H^2O^8, 2HO + C^{12}H^2O^8, HO + Fe^2O^3 + 4aq :$$

Le paracoménate de fer n'a pas été analysé.

Si, au lieu de traiter le sel de peroxyde de fer par une solution froide d'acide coménique, le mélange reste exposé pendant quelques heures à la température de 66 degrés, la couleur rouge de la liqueur disparaît, la solution devient transparente et laisse déposer des cristaux de couleur jaune peu solubles dans l'eau froide. Dans ces cristaux, le fer, ramené à l'état de protoxyde, est en combinaison avec un acide qui n'a plus les propriétés de l'acide coménique.

234. — Sur l'acide succinique et les succinates; par M. Fehling (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 154).

L'acide succinique présente une particularité qui rend difficile et incertaine l'étude des succinates. Il résulte en effet des recherches de M. Fehling que cet acide peut donner naissance avec une même base à des combinaisons qui diffèrent entre elles non-seulement par la quantité d'eau qu'elles renferment ; mais encore par la température à laquelle cette eau est éliminée. Enfin, il a été impossible de

produire à volonté un sel contenant une quantité d'eau déterminée en employant soit l'acide cristallisé, soit l'acide anhydre.

L'acide succinique dont l'auteur s'est servi dans ses expériences avait été purifié en le dissolvant dans l'acide nitrique concentré, et en le faisant cristalliser dans l'alcool afin de lui enlever son odeur de musc.

Succinates de potasse. — Succinate neutre de potasse $= 2(C^4H^2O^3KO) + aq$. En saturant une solution d'acide succinique avec du carbonate de potasse pur, et en évaporant la liqueur neutre, on obtient des cristaux lamellaires, rhomboïdaux, semblables à ceux du chlorate de potasse. Ce succinate est soluble dans l'eau et dans l'alcool concentré. Il est inaltérable à l'air.

Les eaux mères contiennent un autre sel qui cristallise moins bien, et qui attire l'humidité de l'air, sans être cependant déliquescent.

Succinate acide de potasse $= 2(C^4H^2O^3)KO + HO$.

Ce sel ne perd pas d'eau à +100 degrés.

En dissolvant le succinate neutre dans une quantité d'acide égale à celle contenue dans le sel neutre, on obtient des cristaux d'un autre sel, qui se représente par $4(C^4H^2O^3)KO + 2HO + 3\,aq$. Pour être analogue aux sels acides ordinaires, ce succinate, desséché à +100 degrés, devrait avoir pour formule $4(C^4H^2O^3)KO + 3HO$. On pourrait croire que, par la dessication à +100 degrés, il s'est échappé avec l'eau de cristallisation un équivalent d'eau de combinaison ; mais l'auteur a directement obtenu par la cristallisation un sel qui, desséché à l'air, avait la même composition que celui desséché à +100 degrés $= 4(C^4H^2O^3)KO + 2HO$. Ce sel ne perdait plus d'eau à +100 degrés.

Succinate neutre de soude $= C^4H^2O^3NaO + 6aq$.

Ce sel cristallise aisément sous forme de prismes rhomboïdaux. Il s'effleurit lentement, car dans l'espace de vingt-quatre heures à +15°, il ne perd pas sensiblement de son poids.

Le sel desséché à +100 degrés : $C^4H^2O^3NaO$ ne change pas de poids à 200 degrés.

Succinate acide de soude $= 2(C^4H^2O^3)NaO + HO + 6aq$.

Ce sel, préparé en traitant le succinate neutre par un excès d'acide, se présente sous forme de cristaux lamellaires à base rhomboïdale. Il est efflorescent, et perd au contact de l'air 4,5 pour 100 d'eau de cristallisation.

Le sel desséché $2(C^4H^2O^3NaO)+HO$ ne perd pas d'eau à $+200$ degrés.

Succinate d'ammoniaque. $C^4H^2O^3 + AzH^3HO$.

Les succinates neutres de potasse et de soude s'obtiennent aisément en traitant les carbonates de ces bases par une proportion convenable d'acide succinique.

Il n'en est pas de même pour le succinate d'ammoniaque. Il est assez difficile d'obtenir ce sel parfaitement neutre. Par l'évaporation d'une solution neutre de succinate d'ammoniaque, il se produit, comme on sait, un sel acide ou un mélange de sel neutre et de sel acide, surtout si l'on emploie l'ammoniaque en excès. On n'obtient pas non plus un sel neutre en concentrant la solution sous une cloche dont l'atmosphère est ammoniacale.

Pour obtenir ce sel parfaitement neutre, M. Fehling précipite l'acétate basique de plomb par du succinate d'ammoniaque en excès. Les premières eaux mères sont évaporées dans le vide sur l'acide sulfurique; les cristaux, lavés avec un peu d'eau pour enlever les traces de plomb, sont séchés à 40 ou 50 degrés. Ce sel ne perdait pas d'ammoniaque, sa solution offrait une réaction neutre.

L'auteur n'a point réussi à préparer un succinate double de potasse et de soude, ni un succinate double de soude et d'ammoniaque. On n'obtient que des mélanges, mais point de combinaisons à proportions stables.

Succinate de baryte $= C^4H^2O^3BaO$.

Une solution aqueuse de chlorure de barium n'est précipitée par le succinate de soude qu'au bout de quelque temps. Le précipité qui se forme est granuleux, cristallin, et augmente par l'évaporation de la liqueur. Le succinate de baryte est un peu soluble dans l'eau.

Il ne perd pas d'eau à $+200$ degrés.

Succinates de chaux. — En mêlant ensemble des solutions concentrées de succinate de soude et de chlorure de calcium, on obtient un précipité qui cristallise en aiguilles ; ces cristaux augmentent de volume en proportion du temps pendant lequel ils restent dans la liqueur. A $+100$ degrés ils perdent environ 22 pour 100 d'eau, et à 200 degrés encore 4 pour 100, ce qui donne, pour le sel cristallisé, la formule $C^4H^2O^3$, $CaO + 3aq$.

Si l'on fait bouillir une solution de succinate de soude avec une solution de chlorure de calcium, il se produit instantanément un précipité cristallin sous forme d'aiguilles très-fines. Ce sel, desséché entre des doubles de papier, a pour formule $C^4H^2O^3$, $CaO + aq$.

Il perd à + 100 degrés à peine $\frac{1}{5}$ d'équivalent d'eau. Ce n'est qu'à 200 degrés que la perte totale s'effectue.

La formule du succinate neutre de chaux desséché à + 200 degrés est donc : $C^4H^2O^3$, CaO.

Le sel $C^4H^2O^3$, CaO + aq. se transforme rapidement dans l'autre sel, qui contient 3 équivalents d'eau, lequel ne retient à 100 degrés qu'un $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau, tandis que le premier en retient un équivalent à la même température.

Le succinate acide de chaux 2 ($C^4H^2O^3$) CaO + HO + 2 aq. se produit avec une composition constante, lorsqu'on traite une solution d'acide succinique par du carbonate de chaux pulvérisé. La température ne doit pas dépasser 50 à 60 degrés. Le sel se dépose par le refroidissement, sous forme de cristaux très-longs. Il se forme toujours en même temps un peu de succinate neutre de chaux, bien qu'il y ait eu assez d'acide pour convertir toute la chaux en succinate acide. Plus la température est élevée, plus la production du sel neutre est considérable. Ces deux sels peuvent être séparés mécaniquement.

Succinate de magnésie. — En neutralisant le carbonate de magnésie par une solution d'acide succinique, on obtient, par l'évaporation et le refroidissement, un sel cristallisé soluble dans l'eau. Ce sel, qui est le succinate de magnésie, varie considérablement sous le rapport des proportions d'eau qu'il peut renfermer. Il y a au moins trois sels différents.

A. $C^4H^2O^3$MgO + HO + 4 aq.

Ce sel cristallise en croûtes transparentes et fragiles, après quelques jours de repos, dans une solution assez concentrée de succinate de magnésie. Le sel, desséché à 100 degrés, perd encore de l'eau à 200 degrés.

Le succinate B, 2($C^4H^2O^3$MgO) + 11 aq. s'est formé au bout de quelques jours dans une solution très-concentrée de succinate de magnésie.

Il devient anhydre à + 100 degrés.

Enfin le sel C, 2($C^4H^2O^3$MgO) + HO + 11 aq. s'est séparé d'une solution assez concentrée de succinate de magnésie, sous forme de cristaux à base rhomboïdale. Ces cristaux, très-compactes, perdent leur transparence à l'air, sans cependant changer sensiblement de

poids. A 100 degrés, ce sel se représente par la formule $2(C^4H^2O^3MgO) + HO$, après avoir perdu 11 équivalents d'eau. A + 200 degrés, il devient anhydre $C^4H^2O^3MgO$.

Il n'a pas été possible d'obtenir un sel double de succinate de magnésie et d'ammoniaque.

Succinate de protoxyde de fer. — En précipitant une solution neutre de perchlorure de fer par le succinate de soude ou d'ammoniaque, on obtient un précipité très-gélatineux et difficile à laver, de succinate de peroxyde de fer. Ce composé contient des proportions instables de peroxyde de fer.

Acide succinique et oxyde de chrome. — Selon M. Berlin, il se forme un succinate d'oxyde de chrome lorsqu'on précipite le perchlorure bleu de chrome par le succinate de soude. Mais M. Fehling n'a réussi par aucune méthode à obtenir un pareil sel. La modification de l'oxyde de chrome contenu dans le perchlorure vert ne paraît pas pouvoir se combiner avec l'acide succinique.

Succinate neutre de plomb. — L'oxyde de plomb peut se combiner en différentes proportions avec l'acide succinique. Cet acide précipite l'acétate de plomb à froid, mais il ne précipite pas le nitrate. Les succinates neutres alcalins précipitent les sels de plomb immédiatement à froid; mais à chaud, ils ne les précipitent qu'au bout de quelque temps. Dans le dernier cas, le précipité a le plus souvent une apparence cristalline.

Le succinate neutre de plomb $C^4H^2O^3PbO$ ne perd pas d'eau même à 250 degrés.

Succinate de plomb basique. — L'oxyde de plomb a une grande tendance à former avec l'acide succinique des sels basiques dont la plupart ont une composition constante. Cependant il y en a aussi dans lesquels les proportions d'eau sont très-variables.

Lorsqu'on verse, goutte à goutte, une solution bouillante d'acétate de plomb basique dans une solution également bouillante de succinate d'ammoniaque parfaitement neutre, on remarque qu'à chaque goutte qui tombe il se manifeste un trouble qui disparaît presque aussitôt; en continuant ainsi, il arrive un moment où le précipité reste stable et ne disparaît plus. Or, si l'on a soin de s'arrêter au moment où le précipité stable se forme, on obtient une liqueur qui donne, par le repos et à l'abri du contact de l'air, des cristaux d'un succinate de plomb qu'on peut reproduire à volonté. Si l'on agite la liqueur, soit à froid, soit à chaud, le précipité cristallin se forme instantanément.

M. Fehling donne l'analyse de trois succinates de plomb différents, mais qu'il n'a pas pu tous reproduire à volonté.

La matière poisseuse qui se forme en faisant bouillir le succinate de potasse avec l'acétate de plomb se dissout en grande partie. La liqueur, décantée et conservée dans un vase de verre bien fermé, laissa, au bout de plusieurs mois, déposer des cristaux fragiles de quelques lignes de longueur.

La formule empirique de ce sel serait : $C^8H^5O^7\,3PbO$; à 150 degrés, ce sel a perdu 2 équivalents d'eau pour 3 équivalents d'oxyde de plomb, de sorte que si le sel cristallisé a pour formule $C^8H^5O^7\,3PbO$, le sel sec sera $C^8H^3O^5 + 3PbO$?

M. Fehling a obtenu quelquefois de petits cristaux d'un sel de plomb basique qui, desséché sur l'acide sulfurique, a présenté la composition $C^8H^4O^6\,3PbO$. A 100 degrés, ce sel a perdu 1 équivalent d'eau pour 3 équivalents d'oxyde de plomb ; d'après cela, le sel sec aurait, comme le précédent, pour formule : $C^8H^3O^5\,3PbO$.

Enfin le sel cristallisé et obtenu par voie de précipitation était en général exempt d'eau, de telle sorte que, même de 220 à 250 degrés, température à laquelle il commençait à jaunir, il ne changeait pas sensiblement de poids.

Ce sel aurait pour formule : $C^4H^2O^3$, $1\frac{1}{2}$ PbO, ou bien encore $C^8H^3O^5 3PbO$?

Les nombres trouvés par M. Fehling ne permettent pas d'adopter plutôt l'une que l'autre de ces formules.

En traitant une solution de succinate d'ammoniaque par l'acétate de plomb, et en même temps par un peu d'ammoniaque, on obtient un sel blanc insoluble dans l'eau, qui, desséché à 200 degrés, a présenté la composition : $C^8H^3O^5$, 5PbO.

Succinate d'argent, $C^4H^2O^3AgO$. Le nitrate d'argent est précipité par les succinates alcalins neutres, aussi bien que par l'acide succinique libre. Il se produit un sel blanc qui, desséché à la température ordinaire, ne perd pas d'eau à 200 degrés ; mais il change de couleur.

Succinate d'oxyde d'éthyle. — M. Darcet avait préparé cet éther en distillant un mélange d'acide succinique, d'alcool et d'acide chlorhydrique. Mais on l'obtient plus promptement et en plus grande quantité en portant jusqu'à l'ébullition un mélange d'acide succinique et d'alcool à 95 degrés, et en y faisant passer un courant de gaz chlorhydrique.

La purification du produit impur ainsi obtenu est presque aussi difficile et plus longue que la préparation elle-même. En purifiant cet éther par la distillation sur l'oxyde de plomb, on en détruit une portion; le lavage à l'eau occasionne également une perte considérable. Le meilleur moyen de purification consiste à chauffer légèrement le produit brut dans un bain d'eau, afin de chasser tout l'éther chlorhydrique, puis à le traiter par le carbonate de soude, à le laver six à huit fois avec de l'eau distillée, enfin à le distiller et le dessécher sur le chlorure de calcium. La portion qui distille à 214 degrés est recueillie à part.

L'éther succinique pur possède les propriétés décrites par M. Darcet; sa composition correspond à la formule : $C^4H^2O^3$, C^4H^5O.

Produit de décomposition de l'éther succinique. — Lorsqu'on met l'éther succinique desséché au moyen du chlorure de calcium en contact avec le potassium ou le sodium, il se décompose en oxydant le métal. Cette décomposition est plus prompte avec le potassium qu'avec le sodium; il se dégage un gaz inflammable qui a tous les caractères de l'hydrogène. Si le potassium a été employé en quantité suffisante, il se produit, par le refroidissement, une matière tenace d'un jaune foncé. En y ajoutant de l'eau et en chauffant rapidement jusqu'à l'ébullition, on obtient une liqueur jaune, limpide, sur laquelle nage une couche huileuse d'un jaune clair. La liqueur se prend, par le refroidissement, en une bouillie molle, jaune, qui laisse sur le filtre une substance cristalline; le liquide qui passe présente une réaction alcaline, et contient du succinate de potasse. En purifiant la substance cristalline par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, on l'obtient blanche et veloutée. Ce produit est en quantité moins considérable si on emploie, au lieu de potassium, le sodium, qui exige une certaine élévation de température.

Cette combinaison, analogue aux éthers, fond à + 133 degrés, et se volatilise complétement à 206 degrés. Elle est très-peu soluble dans l'alcool, plus soluble à chaud qu'à froid. L'éther la dissout en toute proportion. Chauffée avec les alcalis fixes, elle se décompose en donnant de l'alcool et une solution jaune, semblable à celle qu'on obtient en traitant par l'eau la matière provenant de l'action du potassium sur l'éther succinique. Cette solution renferme du succinate de potasse. En y ajoutant de l'acide sulfurique et de l'alcool, on obtient, en évaporant la liqueur, des cristaux jaunes offrant tous les caractères de l'acide succinique, et surtout l'odeur particu-

lière que présente cet acide chauffé sur une lame de platine. Au reste, l'identité de ces deux corps a été confirmée par l'analyse élémentaire.

La formule probable du produit cristallisé est : $C^6H^4O^3$.

Le succinate d'oxyde de méthyle $C^4H^2O^3$, C^2H^3O s'obtient en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution chaude d'acide succinique dans l'esprit de bois. Il fond à + 20 degrés et devient solide au-dessous de 16 degrés. Il est à peine soluble dans l'eau ; mais il est soluble dans l'alcool et l'éther; il bout à 198 degrés; son poids spécifique, pris à 20 degrés, est 1,179.

La succinamide $C^4H^2O^2$, AzH^2 s'obtient en faisant réagir une solution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther succinique. En agitant souvent la liqueur, il se produit un dépôt blanc qui augmente au bout de quelques jours. Ce dépôt blanc est lavé à l'alcool, afin d'enlever les traces d'éther succinique, puis dissous dans l'eau bouillante, où il cristallise, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles. Ces cristaux, qui ne perdent plus d'eau à + 100 degrés, se dissolvent dans 9 parties d'eau bouillante et dans 220 parties d'eau à 15 degrés. La succinamide est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

La formation de ce composé par l'éther succinique et l'ammoniaque est tout à fait analogue à la formation de l'oxamide au moyen de l'éther oxalique. Chauffée rapidement jusqu'à 300 degrés, la succinamide fond et se colore un peu en brun. Lorsqu'on arrête la chaleur au moment où la matière est fondue, on voit, par la solution dans l'eau, que le reste de la matière renferme la succinamide non altérée. Chauffée lentement jusqu'à 200 degrés, et maintenue pendant quelque temps à cette température, elle dégage de l'ammoniaque en quantité considérable. A une température plus élevée, il se volatilise une substance blanche, et il reste un peu de charbon dans la cornue. Cette substance blanche volatile est la *bisuccinamide*, qui présente quelquefois une réaction acide.

La succinamide contient exactement les éléments de la *bisuccinamide* et de l'ammoniaque : c'est ce qui explique sa décomposition par la chaleur.

$$2(C^4H^4O^2Az) = \underbrace{C^8H^3O^4AzH^2}_{\text{bisuccinamide.}} + AzH^3.$$

Lorsqu'on traite une solution bouillante de succinamide par le bichlorure de platine, on obtient par le refroidissement un sel jaune

cristallisé en octaèdres qui n'est autre que le chlorure double de platine et d'ammoniaque.

La bisuccinamide $C^8H^3O^4AzH^2$ se prépare le plus facilement en soumettant à la sublimation le succinate acide d'ammoniaque. Il se dégage d'abord de l'eau et de l'ammoniaque ; la bisuccinamide et un peu d'acide succinique se subliment ; on enlève ce dernier par cristallisation. La bisuccinamide fond à 210 degrés ; déjà, au-dessous de 100, elle perd 2 équivalents d'eau de cristallisation.

La formation de la bisuccinamide avec le succinate acide d'ammoniaque s'explique par une élimination d'eau.

$$2(C^4H^2O^3)AzH^3 = \underbrace{C^8H^3O^4AzH^2}_{\text{bisuccinamide.}} + 2HO$$

Au point de vue de sa formation, la bisuccinamide se rapproche de l'acide oxamique de M. Balard.

Cet acide $C^4O^6H^3Az$, qui s'obtient en chauffant l'oxalate acide d'ammoniaque, se combine avec les bases ; ce que ne fait pas la bisuccinamide.

Cependant l'oxyde de plomb se dissout en grande quantité dans une solution aqueuse de bisuccinamide, et en évaporant la liqueur dans le vide, on obtient une matière tenace sans aucune apparence de cristallisation. Cette matière, desséchée, fond au-dessous de 100 degrés, sans perdre de son poids ; ainsi fondue, elle est transparente, attire fortement l'humidité de l'air et se dissout parfaitement dans l'eau, d'où elle est précipitée par l'alcool. Ce précipité est un composé de bisuccinamide et d'oxyde de plomb, qui se représente par la formule : $3(\underline{C^8H^5O^4Az} + HO) + 4PbO$.

La baryte paraît former une combinaison semblable avec la bisuccinamide. Le carbonate de baryte et le carbonate de plomb ne se dissolvent qu'en très-petite quantité dans une solution chaude de bisuccinamide. Cependant le carbonate de plomb y est plus soluble, surtout si l'on maintient la température pendant quelque temps à + 100 degrés.

M. Fehling conclut de ses recherches que l'acide succinique anhydre de M. Darcet $C^4H^2O^3$ renferme encore $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau et que la vraie formule de l'acide succinique anhydre, tel qu'il existe dans les combinaisons, est : $C^4H^2O^3 - \frac{1}{2}HO$, ou plutôt $2(C^4H^2O^3) - HO = \underline{C^8H^3O^5}$.

D'après cette manière de voir, qui, d'ailleurs, n'est pas en harmonie avec la constitution des sels d'argent et de baryte analysés par M. Fehling, l'acide succinique cristallisé se représente par la formule : $C^8H^3O^5 + 3HO$, les 3 équivalents d'eau étant remplaçables par 3 équivalents de bases.

Chauffé à + 140 degrés, l'acide cristallisé perd HO et donne naissance à l'acide sublimé $C^8H^3O^5 + 2HO$.

A une température plus élevée se produit l'acide $C^8H^3O^5 + HO$. (Acide anhydre de M. Darcet ; $C^4H^2O^3$ moins $\frac{1}{2}$ équivalent d'eau.)

Enfin l'acide *anhydre* $C^8H^3O^5$ ne peut être isolé sans se décomposer.

L'acide	cristallisé	fond	à + 180	degrés	et bout	à + 245
—	sublimé	—	à + 160	—	—	à + 242
—	anhydre	—	à + 145	—	—	à + 250

235. — Préparation de l'acide valérianique et du valérianate de zinc; par M. Gossard (*Journ. de chim. médicale*, 2e série, t. X, p. 560).

La racine de valériane est mise entière dans la cucurbite d'un alambic, munie d'un double fond; on y ajoute de l'eau jusqu'à ce qu'elle surnage un peu, et on procède à la distillation; on reçoit le liquide dans un récipient florentin petit et rempli d'eau, surmonté d'un entonnoir dont la douille est recourbée. On distille jusqu'à ce que la liqueur qui passe ne rougisse plus le tournesol. Les dernières parties peuvent servir à une nouvelle distillation.

L'essence est séparée du liquide, et on traite le tout séparément par une dissolution concentrée de soude caustique jusqu'à ce que les liqueurs soient alcalines; puis l'on sépare l'essence neutre qui surnage, et on la distille si on veut la recueillir, ou bien on évapore le tout à l'air libre, presque à siccité; sur la fin, la chaleur doit être modérée. Le résidu est dissous dans l'eau et introduit dans une cornue tubulée, munie pour récipient d'une éprouvette longue et plongeant dans l'eau froide; on ajoute, par la tubulure de la cornue de l'acide sulfurique étendu de une fois son poids d'eau et refroidi, la quantité nécessaire pour saturer juste la soude que l'on aura ajoutée et qu'on aura eu soin de peser.

On distille à une légère chaleur en dirigeant celle-ci sur le pourtour de la cornue pour éviter les soubresauts. L'acide valérianique,

mis en liberté, distille avec beaucoup d'eau et vient nager sur l'eau de l'éprouvette, tandis qu'une partie reste dissoute dans ce liquide. On décante l'acide avec une pipette.

Pour préparer le valérianate de zinc, qui est presque le seul valérianate employé jusqu'ici en médecine, on se procure du carbonate de zinc en précipitant une dissolution de sulfate de zinc, par le carbonate de soude pur. Le précipité étant bien lavé, on le délaie dans de l'eau distillée et on l'ajoute peu à peu jusqu'à ce que le liquide acide ne fasse plus effervescence, et ne donne plus l'odeur éminemment forte de l'acide valérianique; on met le tout dans une capsule de porcelaine, on fait évaporer. Le valérianate de zinc se ramasse à la surface sous forme d'écume pailletée; on l'enlève à mesure avec une spatule de verre, on la met égoutter et sécher sur du papier joseph. Vers la fin, le produit étant coloré et pouvant contenir d'ailleurs un peu de carbonate de zinc, ou même de valérianate de soude, si le carbonate n'avait pas été bien lavé, on en extrait l'acide dans un autre traitement par l'acide sulfurique.

Le valérianate de zinc, ainsi préparé, se présente sous forme de lames d'un aspect mince et d'une grande blancheur.

236. — Note sur la préparation de l'acide valérianique; par M. Rabourdin (*Journal de chimie médicale,* 3e série, 3e année. Octobre 1844, p. 310).

La racine de valériane ne paraît pas abandonner à la distillation tout l'acide valérianique qu'elle contient; les trois quarts de ce principe subsistent dans la racine, d'après une remarque de M. Rabourdin, à l'état de valérianate. Aussi propose-t-il d'ajouter de l'acide sulfurique à l'eau que l'on distille sur la racine de valériane.

Il conviendrait d'employer pour 5 kilog. de racine de valériane, 100 grammes d'acide sulfurique ajoutés à l'eau nécessaire pour effectuer la distillation. Les quinze premiers litres d'eau contiennent l'acide valérianique qui peut entrer dans toutes les combinaisons sous lesquelles il est usité.

237. — Notice sur l'acide valérianique et sa préparation (*Extrait du Mémoire de* M. Balard *sur l'alcool amylique; Annales de chim. et de phys.,* t. XII, p. 317).

L'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'alcool amylique (huile de pommes de terre) offre, sui-

vant M. Balard, le meilleur moyen d'obtenir en grandes proportions l'acide valérianique.

En distillant la liqueur qui tient en dissolution l'alun de chrome, on recueille cet acide en solution dans l'eau ; en décomposant l'éther valéramylique par la potasse, on obtient du valérate et de l'alcool amylique régénéré ; or celui-ci pouvant à son tour éprouver la même transformation, on conçoit qu'on peut avec succès utiliser cette méthode pour transformer la totalité de l'alcool amylique sur lequel on opère en cet acide valérianique dont l'étude présente tant d'intérêt.

En effet, outre les applications qu'on commence à en faire en médecine, on voit, comme le fait remarquer M. Balard, se multiplier les circonstances naturelles de sa production. On sait que c'est lui qui communique à la valériane son odeur, et probablement la plus grande partie de ses propriétés médicales. C'est encore lui qui donne aux vinasses de vin qui se putréfient l'odeur caractéristique qui accompagne leur altération. M. Chevreul l'a trouvé dans l'huile de marsouin, dans les baies de *Viburnum opulus*. Il est à croire que certaines sécrétions animales en renferment aussi.

Enfin, M. Balard pense en avoir extrait de certains fromages dans un état d'altération très-avancé. La râclure des croûtes de celui de Roquefort, connue et conservée dans le Midi sous le nom de *rhubarbe*, fournit, en effet, par la distillation avec de l'acide sulfurique affaibli, un acide organique qui avait toutes les propriétés de l'acide valérianique, mais il n'a pas été analysé.

238. — De l'acide absinthique; par M. Zwenger (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLVIII, p. 122).

Une décoction d'absinthe (*Artemisia absinthium*, L.) traitée par l'acétate de plomb, fournit un précipité abondant qui, étant décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne une liqueur contenant ce que M. Braconnot a appelé acide absinthique. Cette liqueur, évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, est traitée par l'éther, et à son tour, l'extrait éthéré est traité par l'eau, qui dissout l'acide cristallisable en aiguilles prismatiques. Quarante livres de feuilles d'absinthe donnent à peine un gramme de cet acide, auquel M. Zwenger assigne la formule $C^4H^2O^3 + HO$. Cet acide est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; il est sublimable sans résidu, et ses

vapeurs excitent fortement la toux. Le chlore et l'acide nitrique ne l'altèrent pas. Neutralisé par l'ammoniaque, il précipite en blanc les sels d'argent et de plomb, et donne avec le chloride de fer un précipité rouge brun. Il ne précipite pas les sels de baryte, de chaux et de manganèse. M. Zwenger conclut de là que cet acide est identique avec l'acide succinique dont il partage la composition, et qu'il existe dans la plante à l'état de succinate acide de potasse. Enfin il pense que l'existence de cet acide, retiré d'une plante appartenant à une des plus grandes familles du règne végétal, pourrait jeter quelques lumières sur la formation du succin.

239. — Mémoire sur l'acide sulfocamphorique; par M. PHILIPPE WALTER (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 177).

L'acide camphorique anhydre, $C^{10}H^7O^3$, se dissout très-bien dans l'acide sulfurique en excès, sans aucune réaction sensible à la température ordinaire ; mais si l'on chauffe, il se produit à + 65 degrés un dégagement très-abondant d'oxyde de carbone pur ; on chauffe une heure durant, puis l'on abandonne la liqueur, devenue brunâtre ou verte, l'espace de vingt-quatre heures. Il se fait un dépôt d'acide camphorique qui entraîne la matière colorante ; on porte la liqueur filtrée dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique très-concentré, et bientôt des cristaux d'acide sulfocamphorique prennent naissance. Après les avoir égouttés, exprimés et séparés aussi exactement que possible de l'acide sulfurique, on les dissout dans l'alcool concentré, d'où ils se séparent par l'évaporation spontanée.

Après plusieurs cristallisations successives, on arrive à obtenir un produit cristallin qui se représente par $C^9H^7O^3,SO^2 + 3HO$.

Ce composé perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on le maintient dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique concentré. Le composé hydraté est un corps solide, cristallin, formé par des prismes à six pans ; il est incolore ; sa saveur acide agace les dents : il est très-soluble dans l'eau.

Il se décompose par la chaleur.

L'acide déshydraté fond à + 160 degrés + 165 degrés.

Les acides nitrique et hydrochlorique le dissolvent sans autre réaction sensible.

L'acide sulfurique le dissout et le détruit à chaud.

Le chlore et le brome l'attaquent ; l'iode ne l'altère pas.

La potasse paraît former avec cet acide plusieurs sels.

M. Walter s'est borné à l'étude de celui qu'on obtient en dissolvant l'acide dans l'alcool très-concentré, et en le saturant ensuite par une solution alcoolique de potasse. Le sel se précipite en aiguilles fines; il a pour composition : $C^9H^7O^3SO^2,KO$.

Le sel ammoniacal s'exprime par $C^9H^7O^3SO^2,AzH^4O,HO$.

Le sulfocamphorate de baryte ne cristallise pas; il a pour formule :

$$C^9H^7O^3,SO^2,BaO.$$

Les sels de plomb et d'argent ont la même composition que celui de baryte : celui de cuivre renferme 2 équivalents d'eau. Ce dernier sel paraît susceptible de former des sels doubles que la chaleur détruirait.

M. Walter voit dans la production de l'acide sulfocamphorique la substitution d'un équivalent d'acide sulfureux à un équivalent de carbone, *et pense que ce fait conduira à des découvertes importantes, et aidera à dévoiler l'intime constitution et l'arrangement moléculaire des corps organiques.* Il nous semble que M. Walter a simplement étudié avec soin et établi avec clarté un des cas particuliers de l'action de l'acide sulfurique sur les composés organiques. L'action générale de ce réactif énergique s'éclaircira sans doute par une étude plus étendue, et deviendra aussi simple que celle du chlore.

Lorsqu'on aura fait l'examen comparatif des combinaisons que peut former l'acide sulfurique et des produits auxquels il donne naissance, l'acide sulfocamphorique de M. Walter y trouvera sans doute une place intéressante à côté de corps analogues.

240. — Sur l'acide pectique et l'acide métapectique; par M. Fromberg (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 179).

M. Fromberg s'attache d'abord à démontrer que la formule que M. Fremy et M. Regnault ont donnée à l'acide pectique ($C^{24}H^{17}O^{22}$) est inexacte, et que la quantité de carbone y est trop petite. Il s'est lui-même abstenu de donner une formule à cet acide, qui, selon ce chimiste, possède une capacité de saturation trop inégale, due à l'influence de l'eau et des alcalis.

Quant à l'acide métapectique, M. Fromberg conteste l'exactitude de la plupart des observations de M. Fremy. Ainsi, il soutient que

l'acide métapectique préparé d'après la méthode de M. Fremy ne précipite pas les sels de chaux; que le métapectate de plomb que M. Fremy appelle *bibasique* est un sel *tribasique;* et qu'en général ce que M. Frémy a appelé *acide métapectique* ne possède pas des caractères aussi nets que ceux que ce chimiste lui assigne.

241. — De la pectine, de l'acide pectique et de l'acide métapectique; par M. Chodnew (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 355).

Les résultats auxquels est arrivé M. Chodnew, confirment en partie les travaux que MM. Braconnot, Regnault, Mulder, Fremy et Fromberg ont faits sur les matières gélatiniformes des végétaux. Mais on y trouve aussi quelques faits nouveaux qu'il importe de signaler.

Le suc bouilli des poires, des pommes, traité par l'alcool absolu, produit une substance gélatineuse à laquelle M. Braconnot avait donné le nom de *pectine*. M. Chodnew a repris l'étude de cette substance, et lui assigne la formule (probable) : $C^{28}H^{21}O^{24}$.

L'acide pectique découvert par M. Braconnot s'obtient le plus commodément en faisant bouillir avec une solution de potasse étendue le suc exprimé des navets ou des carottes, et en saturant la liqueur par l'acide chlorhydrique ou nitrique. Si cet acide sature des quantités différentes de bases, cela ne tient pas, comme l'avait prétendu M. Fremy, à une capacité de saturation non constante de l'acide pectique, mais à ce que cet acide retient obstinément des quantités variables de sels, enlevées à la liqueur dans laquelle il a été précipité. L'acide pectique parfaitement lavé à l'eau et à l'alcool, perd, selon M. Chodnew, son aspect gélatineux, et ressemble à un amas de fibres ligneuses; il est pulvérisable, et jaunit à $+120$ degrés. Les analyses que l'auteur a faites de l'acide pectique s'accordent sensiblement avec les nombres trouvés par MM. Regnault et Fremy. M. Chodnew a analysé quelques pectates préparés par voie de double décomposition avec une solution de pectate d'ammoniaque neutre. Il en déduit pour les pectates la formule générale suivante : $C^{28}H^{20}O^{26}$, 2MO, et pour l'acide combiné : $2(C^{14}H^{10}O^{13})$.

Le suc exprimé et filtré des navets blancs, donne, étant traité par l'alcool, une substance gélatineuse soluble dans l'eau, dans les alcalis et dans un excès d'acide chlorhydrique. Cette substance, identique à celle que M. Fremy avait trouvée dans les fruits verts

des groseilles à maquereau, est représentée par $C^{28}H^{20}O^{24} + HO$, et forme des sels ayant pour formule générale : $C^{28}H^{20}O^{24} + MO$. M. Chodnew donne à cette substance le nom d'*acide pecteux;* et il a constaté que cet acide se transforme en acide pectique par l'action des alcalis.

Les navets blancs épuisés par l'acide chlorhydrique et par l'eau ont donné avec une solution de potasse caustique une liqueur qui, traitée par les acides, laissa précipiter une matière gélatineuse ayant en apparence les propriétés de l'acide pectique. Cette matière a, selon M. Chodnew, pour formule : $C^{28}H^{19}O^{27}$, et diffère de la composition de l'acide pectique en ce que 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent d'oxygène. C'est pourquoi M. Chodnew propose de lui donner le nom d'*acide hyperpectique.* Cet acide se dissout dans la potasse et dans la soude, mais il est insoluble dans l'ammoniaque, ce qui le distingue de l'acide pectique.

L'auteur, s'appuyant sur ses observations, pense que l'acide pecteux et l'acide hyperpectique existent seuls dans les végétaux, et que l'acide pectique est un produit de la réaction des alcalis sur l'acide pecteux.

M. Fremy avait appelé *acide métapectique* un acide qu'il avait obtenu en faisant bouillir l'acide pectique avec un léger excès de potasse ou avec les acides. M. Chodnew n'a pas trouvé à cet acide les propriétés ni la capacité de saturation que lui assigne M. Fremy. Ainsi, il soutient que l'acide métapectique n'est pas, comme l'avait dit M. Fremy, un acide pentabasique, qu'il n'est pas déliquescent à l'air, qu'il n'est pas précipité à l'état de gelée par l'acide acétique, et qu'il ne forme pas des sels solubles avec la chaux ou la baryte.

L'hypothèse que la pectine et l'acide pectique peuvent se transformer en sucre par suite de la végétation, paraît se confirmer, selon M. Chodnew, qui prétend avoir obtenu une petite quantité de sucre de raisin en faisant bouillir une solution aqueuse de pectine avec un peu d'acide chlorhydrique.

Enfin, l'auteur a soumis à l'analyse le tourteau des fruits râpés et épuisés par l'eau, l'alcool, l'éther, et lui a trouvé la composition : $C^{28}H^{22}O^{22}$

qu'il cherche à rapprocher de celle de la pectine. . . . $C^{28}H^{21}O^{24}$

De l'acide pecteux. . . . . $C^{28}H^{21}O^{25}$

De l'acide pectique. . . . . $C^{28}H^{20}O^{26}$

De l'acide hyperpectique. . $C^{28}H^{19}O^{27}$.

Le désaccord qui règne entre les résultats obtenus par les différents chimistes qui se sont occupés de la pectine et des produits dérivés, montre combien l'étude de ces combinaisons laisse encore à désirer.

242. — Procédé pour préparer l'acide gallique; par M. E. Kent (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIV, p. 314).

Ayant observé que la plupart des encres que l'on trouve dans le commerce contiennent de l'acide gallique tout formé, M. Kent a pensé qu'il serait commode et avantageux d'en retirer cet acide.

Quand on agite l'encre avec son volume d'éther, l'acide gallique se dissout presque pur, et cristallise après qu'on a distillé la solution éthérée préalablement décantée. Ainsi traitée, l'encre n'a perdu aucune de ses qualités; il suffit de la chauffer pour chasser l'éther qui peut rester.

Les encres préparées en faisant bouillir la noix de galle, puis exposées à l'air pendant quelques jours seulement, contiennent surtout de l'acide tannique, tandis que celles obtenues après plusieurs mois d'exposition à l'air, renferment toujours une quantité notable d'acide gallique libre, du protosulfate de fer et du pertannate de fer. Il est donc bon d'essayer l'encre par la gélatine, avant de l'employer pour préparer l'acide gallique.

243. — Sur la préparation du tanin; par M. Dominé (*Journal de pharmacie et de chimie*, 3e série, 3e année. Mars 1844, p. 231).

L'éther pur, privé d'alcool par le lavage, et d'eau par le chlorure de calcium, n'extrait point, comme on le sait, le tanin contenu dans la noix de galle. L'addition de l'alcool absolu à l'éther laisse encore ce dernier sans action dissolvante; de sorte que, dans les expériences nombreuses qui ont été tentées par M. Guibourt, l'influence exercée par l'alcool mélangé à l'éther appartient à l'alcool plus ou moins hydraté.

M. Dominé a reconnu qu'il était très-favorable de porter la noix de galle à la cave durant quelques jours; elle s'y humecte, et l'éther du commerce en extrait alors un très-beau tanin. Le procédé conseillé par l'auteur de ce travail peut se résumer ainsi : après trois ou quatre jours de séjour dans l'atmosphère humide d'une cave,

on verse, sur la poudre de noix de galle, une quantité d'éther ordinaire, suffisante pour en faire une pâte molle, puis on ferme le vase. Après vingt-quatre heures, la masse est soumise à la presse : le liquide sirupeux qui s'écoule fournit une première portion de tanin. Le marc est traité de nouveau par de l'éther ordinaire additionné de 6 parties d'eau ; on presse de nouveau ; si la presse n'est pas suffisamment énergique, on emploie un troisième traitement pour épuiser tout à fait la noix de galle.

244.—Sur la constitution chimique des gallates et tannates de fer, et des teintures à bases de fer; par M. Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 739).

On savait que dans l'action de l'acide gallique et du tanin sur les persels de fer, la couleur bleue qui se produit est due à une réduction partielle du peroxyde de fer, qui cède son oxygène aux deux acides organiques. M. Barreswil pense qu'il se forme là un oxyde de fer défini, néanmoins très-instable, et qu'il a vainement essayé d'isoler ou d'obtenir en combinaison fixe. Il a vu un mélange de 3 équivalents de sulfate de protoxyde et de 2 équivalents de sulfate de peroxyde se colorer en bleu par l'addition d'une grande quantité d'acide sulfurique, ou bien encore par la présence de cristaux de phosphate de soude.

D'après M. Barreswil, cet oxyde, dont il n'a pu faire aucune analyse, aurait pour formule : $3FeO + 2Fe^2O^3 = Fe^7O^9$.

Les faits que nous venons d'exposer expliquent, pour M. Barreswil, les modifications que différents principes colorants peuvent éprouver dans leurs réactions sur les sels de fer.

M. Persoz a rappelé, au sujet de la communication de M. Barreswil, une expérience très-nette, qui établit la réduction du peroxyde de fer par l'acide gallique.

Il fit dissoudre séparément, dans l'alcool, de l'acide gallique pur et du sulfate de peroxyde de fer desséché. Ces deux dissolutions, mises en contact et chauffées de 60 à 70 degrés, se colorèrent en beau bleu. Il y eut en même temps formation d'un dépôt blanc cristallin, qu'à tous ses caractères il était facile de reconnaître pour du sulfate de protoxyde. Ce dépôt était accompagné de gouttelettes résinoïdes, qui se figèrent par le refroidissement (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. 17, p. 1064).

245. — Observations sur l'acide catéchucique; par M. John Thomas Cooper (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIV, p. 500).

M. Thomas Cooper a remarqué que les peaux tannées au moyen d'une décoction de cachou, se recouvrent uniformément d'une matière blanchâtre qui forme souvent une croûte solide assez épaisse.

Cette matière, détachée de la peau, possède les propriétés de la *catéchine;* insoluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante et pouvant se transformer à l'air, sous l'influence des alcalis, en acide japonique.

246. — Examen des substances astringentes; par M. le docteur Stenhouse (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXII, p. 417, et t. XXIII, p. 331).

Dans l'espoir de classer les différentes espèces de tanin, le docteur John Stenhouse a examiné un grand nombre de substances astringentes, mais sans pouvoir obtenir des produits bien déterminés; leur nature amorphe et la grande ressemblance de leurs propriétés rendent cette classification très-difficile.

Cependant, il paraît résulter des expériences du docteur Stenhouse que la noix de galle et le sumac contiennent une même espèce de tanin. Les réactifs agissent sur lui exactement de la même manière; ses produits de décomposition sont identiques, qu'il dérive de l'une ou l'autre de ces sources.

Il est remarquable aussi que, dans huit cas sur dix, les espèces de tanin qui ont donné un précipité bleu noir avec le sulfate de fer, étaient accompagnées d'une quantité plus ou moins considérable d'acide gallique.

Dans ce cas, l'acide gallique existait-il originairement dans ces substances, ou s'est-il formé aux dépens du tanin qu'elles contiennent?

Cette question intéressante est loin d'être résolue.

Une autre circonstance remarquable se présente dans les espèces de tanin qui précipitent les sels de fer en vert.

Ainsi le tanin du *catéchu* est accompagné par un corps cristallisé, la *catéchine*, qui précipite aussi les sels de fer en vert.

Le docteur Stenhouse a observé qu'après avoir précipité, par la gélatine, tout le tanin contenu dans les infusions d'écorces d'aune ou de bouleau, la liqueur filtrée et claire contient encore une substance qui précipite les sels de fer en vert olive, exactement comme

le tanin, et qui donne, avec les sels de plomb, un abondant précipité d'un jaune sale. En décomposant ce sel de plomb par l'hydrogène sulfuré, on obtient une substance d'un jaune clair, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther et paraissant se refuser à la cristallisation.

247. — Sur les acides volatils du beurre; par M. Lerch (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 212).

En saturant par la baryte les acides volatils obtenus en distillant avec de l'eau, le beurre saponifié et traité par l'acide sulfurique étendu, on obtient un résidu salin qui se compose de deux parties, l'une très-soluble et l'autre peu soluble dans l'eau. La partie soluble consiste en butyrate et caproate de baryte; dans la partie peu soluble la baryte est combinée à deux acides différents, que M. Lerch désigne sous les noms d'acides caprylique et caprique.

Si l'on évapore la liqueur tenant en dissolution le butyrate et le caproate de baryte, les premiers cristaux qui se forment ont ordinairement l'aspect du benzoate de chaux; c'est le caproate de baryte; le butyrate de baryte est encore en dissolution. Si, au contraire, ces cristaux ont un aspect glandulaire rappelant certaines cristallisations du carbonate de chaux, on chercherait en vain du butyrate et du caproate de baryte.

Dans des circonstances encore inexpliquées, les acides butyrique et caproïque se trouvent remplacés par un acide particulier, auquel l'auteur donne le nom d'acide vaccinique, et c'est alors le vaccinate de baryte que l'on obtient en évaporant la partie la plus soluble du résidu salin.

Le vaccinate de baryte renferme de l'eau de cristallisation; il s'effleurit à l'air, et exhale une forte odeur de beurre, tandis que le caproate et le butyrate de baryte purs sont presque inodores, efflorescents. Lorsqu'on laisse la solution de vaccinate de baryte longtemps exposée à l'air, ou qu'on la soumet à l'ébullition, on obtient, non plus le vaccinate, mais le caproate et le butyrate de baryte. L'acide vaccinique se transforme donc facilement en acides butyrique et caproïque; pendant cette transformation il ne se dégage point de vapeurs acides; la liqueur reste parfaitement neutre, et comme il ne se sépare aucune matière, l'auteur paraît disposé à croire que l'acide vaccinique contient tout le carbone des acides butyrique et caproïque.

L'analyse des butyrates de baryte et d'argent, celle de l'éther

butyrique ont conduit M. Lerch à admettre, avec MM. Pelouze et Gélis la formule $C^8H^7O^3 + HO$, représentant 1 équivalent d'acide butyrique monohydraté.

Seulement M. Lerch a trouvé que le butyrate de baryte pur ne contient pas d'eau de cristallisation, et est infusible dans un bain d'eau bouillante, tandis que, d'après les observations de MM. Pelouze et Gélis, ce sel contient 4 équivalents d'eau de cristallisation, et peut fondre en un verre transparent au-dessous de 100 degrés.

La formule $C^{12}H^{11}O^3 + HO$, qui représente l'acide caproïque monohydraté, a été déduite de l'analyse des caproates de baryte, d'argent et d'oxyde d'éthyle.

Les acides caprylique et caprique, combinés à la baryte dans la partie la moins soluble du résidu salin, ont pour formule :

$C^{16}H^{15}O^3, HO$ acide caprylique libre,
$C^{20}H^{19}O^3, HO$ acide caprique.

Le caprate de baryte cristallise en écailles brillantes qui, en se réunissant, prennent un aspect dendroïde, et peuvent se séparer sans trop de difficulté du caprylate de baryte qui, par une évaporation lente, cristallise en petits grains blancs.

M. Lerch fait remarquer que les acides volatils du beurre sont, comme les autres acides gras, des multiples de CH avec 4 équivalents d'oxygène. Ainsi :

Acide butyrique. . . . . $C^8H^8O^4 = 8CH + O^4$
Acide caproïque. . . . . $C^{12}H^{12}O^4 = 12CH + O^4$
Acide caprylique. . . . . $C^{16}H^{16}O^4 = 16CH + O^4$
Acide caprique. . . . . $C^{20}H^{20}O^4 = 20CH + O^4$.

L'auteur promet d'étudier plus complétement l'acide vaccinique dès que l'occasion s'en présentera ; il le considère comme un acide bibasique, et propose d'adopter pour le vaccinate de baryte la formule $C^{20}H^{18}O^5 + 2BaO$, qui s'accorde assez bien avec plusieurs analyses de ce sel. Cette formule expliquerait d'ailleurs sa transformation en butyrate et en caproate de baryte par absorption d'un équivalent d'oxygène. En effet :

$$C^{20}H^{18}O^5, 2BaO + O = \begin{cases} C^8H^7O^3, BaO & \text{butyrate de baryte.} \\ C^{12}H^{11}O^3, BaO & \text{caproate de baryte.} \end{cases}$$

L'existence de l'acide vaccinique n'est pas constante. Ainsi, le beurre de l'été de 1842, de même que celui de l'hiver suivant, ne contenaient que de l'acide vaccinique à la place des acides caproïque et butyrique, tandis que le beurre de l'été de 1843 n'en contenait plus de traces. Dans cette année, la sécheresse ayant occasionné une pénurie de fourrages, les vaches avaient été gardées à l'étable et nourries de paille. M. Lerch se demande si cette circonstance ne pourrait pas aider à l'explication de l'existence non permanente de l'acide vaccinique dans le beurre.

248. — Sur la butyrone; par M. Chancel (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1023).

Lorsqu'on distille le butyrate de chaux anhydre à une température que M. Chancel n'indique pas, il se forme du carbonate de chaux et de la butyrone $C^8H^7O^3CaO = CO^2CaO + C^7H^7O$
butyrate de chaux — butyrone.

La réaction se fait avec netteté si l'on agit sur de petites quantités de matière. Mais en distillant des quantités un peu considérables, il se forme un résidu charbonneux, et la distillation donne un mélange de plusieurs produits liquides, parmi lesquels néanmoins domine la butyrone; des produits gazeux prennent aussi naissance si l'on ne chauffe avec précaution.

Le point d'ébullition du mélange des produits liquides s'établit d'abord au-dessous de 100 degrés, et monte assez rapidement à 140 degrés. Le liquide bouillant entre 140 et 145 degrés n'est autre chose que de la butyrone; M. Chancel n'a point examiné les autres produits qui distillent avant ou après cette température.

La butyrone pure est un liquide incolore, odorant, inflammable; sa saveur est brûlante, sa densité est de 0,83; elle cristallise dans un mélange refrigérant d'acide carbonique solide et d'éther; elle est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool; elle s'altère à la longue au contact de l'air et s'enflamme en présence de l'acide chromique. La densité de sa vapeur = 4,0; la théorie donne 3,98 : ainsi la formule C^7H^7O représente 2 volumes de vapeur.

Lorsqu'on distille la butyrone à plusieurs reprises avec du perchlorure de phosphore, on donne naissance à un produit chloré, liquide, limpide, incolore, insoluble dans l'eau et plus léger qu'elle,

soluble dans l'alcool, inflammable, bouillant à 116 degrés. Sa composition paraît devoir se représenter par : $C^{14}H^{13}Cl$.

Lorsqu'on mélange volumes égaux d'acide nitrique, de concentration ordinaire, et de butyrone, on détermine en chauffant modérément une réaction vive. Les vapeurs rutilantes qui se dégagent doivent être dirigées dans l'eau, où elles déposent un liquide volatil éthéré que M. Chancel n'a pas autrement examiné. Après le dégagement des vapeurs rutilantes on obtient un résidu liquide d'où l'eau sépare une matière huileuse que l'on purifie par des lavages réitérés.

Cette huile constitue un acide particulier appelé *butyronitrique* par l'auteur.

Cet acide est jaune, d'une odeur aromatique et d'une saveur sucrée. Sa composition se représente par : $C^7H^6O, AzO^4 + 2HO$. Les 2 équivalents d'eau peuvent être remplacés par 2 équivalents de bases.

M. Chancel a étudié quelques butyronitrates, dont il donne la liste suivante :

Acide libre	$C^7H^6O, AzO^4 + 2HO$
Sel de potasse . .	$C^7H^6O, AzO^4 + \left\{ \begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix} \right.$
Sel neutre d'argent	$C^7H^6O, AzO^4 + 2AgO$
Sel acide d'argent	$C^7H^6O, AzO^4 + \left\{ \begin{matrix} AgO \\ HO \end{matrix} \right.$
Sel de plomb . . .	$C^7H^6O, AzO^4 + 2PbO.$

Le butyronitrate de potasse est jaune et rappelle l'iodoforme; à 100 degrés il s'enflamme avec une sorte d'explosion. Cette propriété est commune aux autres butyronitrates.

Le butyronitrate d'argent, que l'on obtient par double décomposition à l'aide du sel de potasse et du nitrate d'argent, est soluble dans une grande quantité d'eau ; il contient d'abord 2 équivalents d'oxyde d'argent ; mais lorsqu'on fait bouillir sa dissolution aqueuse, il abandonne 1 équivalent de base et se transforme en sel acide ne renfermant plus que 1 seul équivalent d'oxyde d'argent(1).

(1) M. Chancel a reconnu, par de nouvelles recherches, que les formules qu'il avait d'abord admises comme exprimant la composition de l'acide butyronitrique et des butyronitrates sont inexactes, bien qu'il n'existât qu'une légère différence entre les résultats du calcul et ceux de ses anciennes analyses. — En reprenant l'étude de ces composés, l'auteur a obtenu quelques combinaisons

249. — Sur les changements spontanés que peuvent éprouver les graisses; par M. W. Beetz (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIII, p. 505).

On trouve parfois, dans les mines abandonnées depuis longtemps, des morceaux d'une substance blanche, cassante, facilement pulvérisable, et dont l'aspect rappelle celui du suif. M. Beetz a eu l'occasion d'examiner un échantillon trouvé dans une mine de fer. Il était soluble, sans résidu dans l'éther bouillant, et pouvait cristalliser par le refroidissement de sa dissolution. A + 59 degrés il donnait, en fondant, un liquide parfaitement clair. L'analyse a montré que cette substance avait absolument la même composition que la stéarine, qui fond d'ailleurs vers 60 degrés.

Saponifiée par la soude, cette substance a produit un savon solide et dur qui, décomposé par l'acide chlorhydrique, a donné une graisse acide, fusible à + 60 degrés et de même composition que l'acide stéarique.

Un second échantillon de graisse, provenant d'une autre mine, s'est trouvé être un mélange de stéarate de chaux et de stéarine. La saponification était plus complète vers les parties extérieures de l'échantillon qu'au centre.

M. Beetz fait remarquer que la stéarine trouvée dans les mines provient sans doute du suif employé par les ouvriers; il pense que, par l'action continuelle de l'humidité, le suif, en se combinant avec l'eau, a dû perdre de l'acide carbonique et se transformer en stéarine.

Enfin M. Beetz admet qu'au bout d'un certain temps les graisses liquides peuvent se transformer en graisses solides. D'après lui, le vieux suif contiendrait moins d'élaïne que le suif nouvellement pré-

nouvelles de cet acide, notamment le butyronitrate d'ammoniaque, que l'on peut facilement se procurer dans un très-grand état de pureté. Plusieurs analyses de ce sel l'ont conduit à des résultats concordants entre eux, mais ne s'accordant pas avec les anciennes formules; la proportion centésimale d'hydrogène est beaucoup trop faible.

Lorsque M. Chancel a obtenu, pour la première fois, l'acide butyronitrique, il ne connaissait pas encore l'existence du butyraldéhyde ($C^8H^8O^2$) : il pense, sans toutefois rien affirmer sur ce sujet, que c'est à ce dernier composé et non à la butyrone qu'il faut attribuer la formation de l'acide butyronitrique. L'auteur espère que les recherches, dont il s'occupe dans ce moment, le conduiront bientôt à la connaissance de la composition de ces corps et de leur véritable nature.

paré, et son emploi dans la fabrication des bougies stéariques serait plus avantageux.

250. — Sur la constitution de l'huile de lin et ses produits d'oxydation ; par M. Sacc (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. LI, p. 213).

Il résulte des recherches de M. Sacc que l'huile de lin contient de l'acide margarique, de la glycérine (acroléine) et de l'acide oléique. Ce chimiste croit devoir représenter la composition de l'acide oléique sec, par : $C^{46}H^{38}O^{5}$; et il considère l'huile de lin comme un composé de 2 équivalents de margarate et de 20 équivalents d'oléate d'acroléine :

$$2\,(C^{34}H^{33}O^{3},\ C^{3}H^{2}O) = C^{74}\,H^{70}\ O^{8}$$
$$20\,(C^{46}H^{38}O^{5},\ C^{3}H^{2}O) = C^{980}H^{800}O^{120}.$$
$$\text{Huile de lin} = C^{1054}H^{870}O^{128}.$$

En oxydant l'huile de lin au moyen de l'acide nitrique, M. Sacc a obtenu de l'acide margarique, de l'acide oxalique, de l'acide subérique, de l'acide pimélique, de l'acide carbonique et de l'eau.

L'acide margarique est séparé de l'acroléine par l'action des alcalis et de l'acide nitrique. L'acide oxalique est un produit d'oxydation de la glycérine. L'acide subérique provient de l'oxydation de l'acide oléique. La formation de l'acide pimélique est due à l'acide subérique et à la transformation de l'acide margarique en acide succinique. En effet, lorsqu'on mêle de l'acide succinique avec un excès d'acide subérique, et qu'on fait bouillir ce mélange avec de l'acide nitrique concentré, on obtient, après l'évaporation de la liqueur, de beaux cristaux d'acide pimélique.

251. — Mémoire sur la production d'un nouvel amide par l'action de l'ammoniaque sur l'huile et la graisse ; par M. Boullay (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XVII, p. 1346).

Le savon ammoniacal obtenu par l'action du gaz ammoniacal sur l'huile d'olive ou sur la graisse, ou bien par le mélange de ces mêmes corps gras, tant avec l'alcool ammoniacal qu'avec l'ammoniaque liquide, fournit un produit qui se délaie dans l'eau bouillante sans se dissoudre. Par le refroidissement, la plus grande partie se fige à la surface, tandis que la liqueur retient différents produits ; glycérine, matière colorante, acide particulier, etc. La partie figée, dissoute dans l'alcool, laisse déposer une substance blanche, cristalline,

parfaitement neutre ; celle-ci, purifiée par plusieurs cristallisations successives, fondue et desséchée au bain-marie, se représente par : $C^{34}H^{33}O^2 + AzH^2$. C'est du margarate d'ammoniaque moins 1 équivalent d'eau, c'est-à-dire de la *margaramide.*

La margaramide est une substance blanche, solide, inaltérable à l'air, parfaitement neutre, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Ces dissolutions en abandonnent une partie par le refroidissement, sous forme d'aiguilles, de mamelons, ou de plaques blanches translucides. Elle est fusible à 60 degrés environ et brûle, comme les matières grasses, avec une flamme fuligineuse, sans laisser de charbon.

Les dissolutions de potasse, de soude, de chaux, de baryte, n'agissent sur elle que lorsqu'elles sont concentrées et bouillantes ; il se dégage alors de l'ammoniaque et il reste un sel offrant tous les caractères d'un véritable savon. Quant aux acides, ils n'agissent aussi sur elle qu'à un certain degré de concentration, et plus activement à chaud qu'à froid.

La plupart des huiles fixes et des graisses sont susceptibles de fournir, par l'ammoniaque, le même genre de transformation, telles sont les huiles d'amande douce, de colza, de noix, de noisette, de lin, de semence de pavot blanc, et l'huile de ricin, qui se distingue par la rapidité et la nature particulière de la réaction.

252. — Note sur la cire de Chine; par M. Lewy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 878).

Cette cire, d'origine végétale, est d'un blanc éclatant; elle est cristalline et ressemble, par ses caractères extérieurs, au blanc de baleine. Elle fond à 82,5 degrés. Le produit de la distillation est blanc et n'offre pas la même composition que la matière non distillée. Peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillant, mais très-soluble dans l'huile de naphte, cette cire se saponifie complétement par la potasse. Elle se combine aussi à la baryte; l'oxyde de plomb n'en sépare pas de glycérine ; sa composition se représente par :

$$C^{72}H^{72}O^4.$$

Traitée dans le bain d'alliage par la chaux potassée, cette cire fournit de l'hydrogène et un acide blanc cristallisable, fusible à 80 degrés.

Sa composition, d'après M. Lewy, se représente par : $C^{72}H^{72}O^{6}$.

En traitant la cire de Chine par l'acide nitrique, il paraît se former les mêmes produits qu'avec la cire des abeilles. On trouve parmi les produits volatils de l'acide butyrique.

253. — Sur quelques matières cireuses des plantes; par M. MULDER (*Journal für prakt. Chemie,* t. XXXII, p. 172).

La chlorophylle, la matière jaune et rouge des feuilles en automne, renferme un corps cireux. M. Mulder a fait quelques recherches dans le but de s'assurer si ce corps est réellement une espèce de cire ou s'il appartient à une autre série de corps gras. La matière cireuse obtenue en traitant par l'alcool l'écorce des racines de pommier et les baies de sorbier a pour composition : $C^{40}H^{32}O^{10}$. Elle est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool que dans l'éther, et fond à 83 degrés. Cette matière existe partout où se rencontre la chlorophylle. Universellement répandue dans le règne végétal, elle joue sans doute un rôle important dans la formation de la cire blanche, dans la cire du palmier, etc.

L'herbe des prés, les feuilles de syringa et les feuilles de la vigne ont toutes fourni une matière soluble dans l'éther, identique avec la cire des abeilles. Toutes les parties vertes des plantes paraissent renfermer de la cire qui, dérivant de l'amidon sous l'influence de la chlorophylle, jouerait, suivant M. Mulder, un certain rôle dans la respiration des plantes exhalant de l'oxygène.

M. Mulder fait remarquer en outre que les vaches ne peuvent pas, comme l'avaient dit MM. Dumas et Boussingault, enlever aux végétaux la matière grasse du beurre ou de leurs propres corps ; car la cire ne se transforme pas en margarine, en élaïne et en stéarine.

254. — Action des alcalis sur la cire; par MM. R. WARINGTON et W. FRANCIS (*Philosophical Magazine,* 3e série, vol. XXIV, p. 17).

M. Lewy avait annoncé que, sous l'influence des alcalis, la cire donne de l'acide stéarique pur ; MM. Robert Warington et W. Francis ont voulu vérifier ce fait intéressant, et sont arrivés à des conclusions qui diffèrent beaucoup de celles de M. Lewy.

En versant peu à peu de la potasse caustique fondue sur de la cire également fondue, une petite quantité de gaz se dégage, et en quelques secondes la masse devient épaisse et gélatineuse. Cette espèce

de savon, légèrement coloré, peut se dissoudre presque entièrement dans une grande quantité d'eau.

L'acide chlorhydrique en sépare un liquide huileux incolore qui donne, en refroidissant, une substance cireuse et cassante.

Lavé dans l'eau bouillante pour en séparer l'acide chlorhydrique, ce corps se dissout facilement dans l'alcool chaud et se précipite à l'état cristallin par le refroidissement.

Sa solution alcoolique ne rougit pas le papier de tournesol, et il peut bouillir avec du carbonate de soude sans qu'une seule bulle d'acide carbonique se dégage. Le corps obtenu par MM. Robert Warington et Francis ne possède donc aucune des propriétés de l'acide stéarique ; sa composition en diffère essentiellement ; il paraît isomère avec la céraïne étudiée par M. Ettling, et les auteurs proposent de lui donner le nom de pseudo-céraïne.

	Pseudo-céraïne.	Céraïne.	Acide stéarique.
Carbone. . . .	80,31	80,31	76,69
Hydrogène . .	13,70	13,38	12,78
Oxygène . . .	5,99	6,30	10,53
	100,00	99,99	100,00

La céraïne fond à + 70 degrés, et donne en refroidissant une masse dure et cassante. Elle n'est pas soluble dans l'alcool froid, et très-peu dans l'alcool chaud. La pseudo-céraïne fond à 74 degrés et se dissout aisément dans l'alcool chaud. MM. Robert Warington et W. Francis se proposent de faire une étude plus complète de la pseudo-céraïne pour voir jusqu'à quel point ses propriétés diffèrent de celles attribuées à la céraïne.

255. — Faits pour servir à l'histoire de la cire des abeilles; par M. Ch. Gerhardt (*Revue scientifique*, t. XIX, p. 5).

Après avoir discuté les nombres analytiques qui représentent la composition de la cire des abeilles et de l'acide stéarique, M. Gerhardt conclut aux nombres suivants :

Cérine. . . . . $C^{38}H^{38}O^{2}$
Acide stéarique. $C^{38}H^{38}O^{4}$.

La cérine se trouverait ainsi l'aldéhyde de l'acide stéarique, c'est-

à-dire qu'il existerait entre ces deux composés les mêmes relations qu'entre l'aldéhyde et l'acide acétique :

Aldehyde. . . . $C^4H^4O^2$
Acide acétique . $C^4H^4O^4$

M. Gerhardt fait encore remarquer que la paraffine qui se trouve dans les produits de la distillation de la cire peut s'exprimer par $C^{48}H^{50}$, et se trouverait ainsi, par rapport à la cérosie $C^{48}H^{50}O^2$, considérée comme un alcool, dans le même rapport que le gaz des marais avec l'esprit de bois C^2H^4 —— $C^2H^4O^2$
Gaz des marais. Esprit de bois.

Lorsqu'on a saturé par la potasse les produits acides de la distillation de la cire, il reste encore des produits huileux qui consistent en carbures d'hydrogène. On les obtient incolores en les rectifiant sur du chlorure de calcium, puis sur un fragment de potassium. Ces carbures d'hydrogène dont le point d'ébullition est très-variable, offrent dans leur composition les mêmes rapports que le gaz oléfiant. Ces carbures absorbent le chlore et dégagent à peine de l'acide hydrochlorique, ce qui continue l'analogie avec le gaz oléfiant. Des carbures d'hydrogène de même composition se retrouvent dans les produits de la distillation du suif.

M. Gerhardt représente par l'équation suivante la décomposition de la cire :

$$4C^{38}H^{38}O^2 = C^{34}H^{34}O^4 + 2CO^2 + C^{48}H^{50} + C^{68}H^{68}$$
Cire. Acide margarique. Paraffine.

L'oxydation de la cire par l'acide nitrique a présenté à M. Gerhardt des acides identiques avec ceux que M. Laurent a retirés de l'oxydation des corps gras.

256. — Mémoire sur les produits de la distillation sèche du sang-dragon; par MM. Glénard et Ch. Boudault (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 505).

MM. Glénard et Boudault ont reconnu que la distillation sèche du sang-dragon fournit de l'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, du charbon, deux hydrogènes carbonés, le *dracyle* et le *draconyle*, de l'acide benzoïque, de l'acétone et une huile oxygénée capable de donner de l'acide benzoïque sous l'influence de la potasse.

Dracyle. — Pour séparer le dracyle du produit oléagineux de

cette décomposition de la résine, il faut distiller l'huile brute colorée en élevant graduellement la température. Le liquide, plus léger que l'eau qui passe au-dessous de 180 degrés, renferme tout le dracyle et tout le draconyle. Si l'on distille plusieurs fois ce mélange à la plus basse température possible, sans jamais atteindre l'ébullition, le draconyle qui est fixe reste en grande partie dans la cornue. Par une série de distillations sur des fragments de potasse, on obtient le dracyle pur.

Alors il se présente avec les caractères suivants : c'est un liquide incolore, très-fluide, d'une odeur éthérée, semblable à celle de la benzine, d'une saveur brûlante ; il est plus léger que l'eau ; sa densité est de 0,864 à + 23 degrés ; il est très-volatil, et s'évapore complétement à l'air libre ; il se maintient en pleine fusion à + 106 degrés ; un froid de — 20 degrés ne lui fait subir aucun changement ; il réfracte fortement la lumière ; il est insoluble dans l'eau, bien qu'il lui communique son odeur, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et essentielles ; il brûle avec une flamme fuligineuse.

L'analyse du dracyle conduit à la formule $C^{14}H^{8}$, qui représente 4 volumes de vapeur d'une densité de 3,24.

L'action de l'acide nitrique fumant sur le dracyle donne naissance à des produits qui diffèrent entre eux suivant la proportion d'acide que l'on emploie, et suivant la température à laquelle la réaction s'effectue. Le premier de ces produits est le *nitrodracyle,* qui s'obtient en versant, goutte à goutte, de l'acide nitrique fumant dans du dracyle, en ayant soin d'empêcher le mélange de s'échauffer. Le dracyle se colore et se dissout dans l'acide en prenant une forte odeur d'essence d'amande amère ; il ne se dégage ni vapeurs rutilantes ni acide carbonique. Lorsque le dracyle est complétement dissous, on cesse d'ajouter de l'acide nitrique, et on traite la dissolution par une grande quantité d'eau. L'acide nitrique en excès se dissout, et le nitrodracyle se sépare sous forme d'un liquide rouge qui tombe au fond de l'eau. On le lave à grande eau jusqu'à ce qu'il ne soit plus acide, et on le purifie par une distillation à l'eau. Ainsi obtenu, le nitrodracyle est un liquide plus lourd que l'eau, d'une couleur ambrée ; il a l'odeur d'essence d'amande amère et de nitrobenzine ; il a, comme cette dernière, une saveur sucrée ; il est insoluble dans l'eau, mais lui communique son odeur ; soluble dans l'alcool et l'éther, soluble dans la potasse, d'où il est précipité par un acide, il brûle avec une flamme fuligineuse en répandant une

odeur de benjoin. Traité par la potasse, à l'aide de la chaleur il donne de l'ammoniaque, et, de plus, de l'hydrogène comme l'essence d'amande amère. Le nitrodracyle est altérable par la chaleur; soumis à la distillation, il laisse toujours un résidu, et le produit distillé ne possède plus la même composition.

L'analyse de ce corps purifié, comme il vient d'être dit, donne la formule :

$$C^{14}H^7AzO^4.$$

L'équation suivante rend compte de la formation du nitrodracyle :

$$C^{14}H^8 + AzO^5 = C^{14}H^7AzO^4 + HO.$$

Lorsqu'on traite le dracyle par une grande quantité d'acide nitrique fumant, et qu'on chauffe le mélange, une réaction très-vive se manifeste, d'où résulte un dégagement abondant d'acide carbonique et de vapeurs rutilantes. Si l'on distille le mélange de manière qu'il ne reste plus que le quart environ du liquide total, on obtient, par le refroidissement, une masse cristalline qui, reprise par l'eau bouillante, lui abandonne un corps acide cristallisable, en même temps que du nitrodracyle se sépare et tombe au fond de la liqueur.

Ce corps, auquel MM. Glénard et Boudault donnent le nom d'acide *nitrodracylique*, doit être soumis à plusieurs cristallisations dans l'eau, pour le débarrasser d'une certaine quantité de nitrodracyle qui lui communique son odeur.

L'acide nitrodracylique est alors blanc, brillant, cristallisé en petites aiguilles prismatiques fines, groupées en étoiles et très-légères. Il est presque insoluble dans l'eau froide; l'eau bouillante ne le dissout qu'en petite quantité; à + 70 degrés il commence à cristalliser, et à + 60 degrés la majeure partie est déjà déposée. Il est très-soluble dans l'alcool : chauffé sur une lame de platine, il se volatilise en répandant une odeur forte et pénétrante, laissant un résidu charbonneux à peine sensible : il se sublime en aiguilles fines, légères et brillantes. Avec les bases, l'acide nitrodracylique se comporte comme un acide faible; il déplace l'acide carbonique; il est précipité de ses dissolutions salines par tous les acides puissants; si la décomposition a lieu dans des liqueurs concentrées, l'acide précipité se prend en une masse blanche, amorphe. Les analyses de l'acide nitrodracylique conduisent à la formule probable :

$$C^{16}H^6O^4AzO^4.$$

En rapprochant l'acide nitrodracylique du carbure d'hydrogène $C^{14} H^8$, qui lui a donné naissance, on voit que cet acide sort de la série dracylique. Le dégagement abondant d'acide carbonique, la production du nitrodracyle qui accompagnent constamment la formation de ce corps, rendent compte, jusqu'à un certain point, de ce fait.

Dracronyle. —Après la distillation du mélange qui fournit le dracyle, il reste dans la cornue un liquide visqueux qui est le *draconyle*, maintenu en dissolution dans une petite quantité de dracyle.

Pour séparer ces deux corps, on verse le mélange dans l'alcool qui dissout le dracyle, et le draconyle, qui est insoluble dans ce véhicule, se précipite sous l'apparence d'une résine incolore et molle comme la térébenthine ; on le lave plusieurs fois avec de l'alcool, puis on l'expose dans l'étuve à une température de + 150 degrés, afin de le débarrasser de toutes les substances volatiles qu'il pourrait retenir, en ayant soin de le remuer souvent pour faciliter l'évaporation.

Le draconyle, d'abord mou au moment où on le précipite, se solidifie à mesure qu'il devient pur. Il est alors parfaitement blanc, d'un aspect brillant, et brûle avec une flamme fuligineuse. Insoluble dans l'eau, dans l'alcool, l'éther, la potasse, il se dissout dans les huiles grasses et essentielles, à l'aide de la chaleur, et s'en sépare par le refroidissement.

La composition du draconyle correspond à la formule C^2H. Mais l'étude de sa combinaison avec l'acide nitrique a conduit MM. Glénard et Boudault à le représenter par : $C^{14}H^7$, hydrogène carboné, isomère avec le quadri-carbure de Faraday C^8H^4, avec le benzène $C^{12}H^6$, le cinnamène $C^{16}H^8$.

En chauffant le draconyle dans l'acide nitrique fumant, il se dissout en dégageant des vapeurs rutilantes. La dissolution traitée par l'eau précipite un corps blanc cailleboté que les auteurs désignent sous le nom de *nitrodraconyle*. On le lave à grande eau pour enlever l'excès d'acide, et on le dessèche. C'est un corps d'un aspect jaunâtre et pulvérulent, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, insoluble dans la potasse et les acides. Il fuse sur les charbons ardents, et répand en brûlant une odeur d'amande amère.

En formulant sur les données fournies par l'analyse, on trouve la composition $C^{14}H^6AzO^4$ qui indique que le draconyle $C^{14}H^7$, traité par l'acide nitrique, perd un équivalent d'hydrogène et prend à la place

un équivalent d'acide hyponitrique, comme l'indique l'équation :

$$C^{14}H^{7} + AzO^{5} = C^{14}H^{6}AzO^{4} + HO.$$

Le nitrodraconyle paraît être le seul produit de la réaction de l'acide nitrique sur le draconyle; au moins ce corps résiste-t-il pendant plusieurs heures entières à l'acide le plus concentré, même alors qu'on fait intervenir une chaleur élevée.

Sous l'influence de la chaleur en vases clos, le draconyle se transforme en un liquide volatil jaunâtre, sans laisser de résidu apparent et sans aucun dégagement gazeux. En distillant une seconde fois ce produit, on obtient un nouveau carbure d'hydrogène qui a la même composition que le draconyle. Il est liquide, plus léger que l'eau, d'une odeur forte tout à fait différente de celle du dracyle ; il bout à 140 degrés comme le cinnamène, et il possède la même composition ; ce qui fait qu'il pourrait bien être identique avec ce dernier corps.

Derniers produits de la distillation sèche du sang-dragon.

En portant la chaleur au-dessus de + 180 degrés, et en continuant son application jusqu'à ce qu'il ne reste plus que du charbon dans la cornue, on obtient un liquide plus lourd que l'eau, d'une odeur forte et repoussante, et d'une couleur jaune qui ne tarde pas à passer au rouge, et finit par devenir tout à fait noire. Le liquide est un mélange d'acide benzoïque et d'une huile oxygénée. On enlève l'acide benzoïque par une digestion sur de la craie; puis on achève de purifier le liquide par plusieurs distillations. Il reste alors un liquide incolore, assez fluide, d'une odeur forte, plus lourd que l'eau, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, bouillant à + 200 degrés, très-altérable à l'air. En présence de la potasse, il éprouve un dédoublement très-remarquable; il se change en acide benzoïque, et en un liquide particulier dont MM. Glénard et Boudault n'ont pas déterminé la nature. Il renferme 6 pour 100 de carbone de plus que n'en indique la composition de l'éther benzoïque.

« En résumé, disent les auteurs de ce travail, la distillation « sèche du sang-dragon fournit de l'eau, de l'acide carbonique, de « l'oxyde de carbone, deux hydrogènes carbonés, le dracyle et le

« draconyle, de l'acide benzoïque, de l'acétone et une huile oxygé-
« née capable de donner de l'acide benzoïque sous l'influence de la
« potasse. »

257. — Mémoire sur les résines connues sous les noms de dammar, de copal et d'animé; par M. GUIBOURT (*Revue scientifique*, t. XVI, 177).

Ce travail présente une dissertation très-étendue sur l'origine et les caractères des résines qui se trouvent indiquées dans le titre du Mémoire de M. Guibourt. Les recherches de cette nature appartiennent à la matière médicale, et ne sauraient trouver ici la place que l'érudition et le talent avec lesquels elles sont exposées leur assurent dans des traités spéciaux.

Nous nous contentons d'extraire le tableau qui résume l'insolubilité de ces résines dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. 100 de résine ont laissé de résidu insoluble dans :

	L'alcool à 92°.	L'éther.	L'essence.
Animé dure.	65,71	60,83	111
Animé tendre.	45,53	27,50	75,76

La résine augmente de poids en se combinant à l'essence, et laisse alors un résidu de 111.

Dammar aromatique.	3,00	0,00	93
Dammar austral.	43,33	36,66	80
Dammar peu aromatique. . .	37,00	17,00	87
Dammar friable.	20,86	2,00	0

258. — Examen de la résine Cowdie du pin; par M. THOMSON (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 499).

M. R. Thomson décrit une résine provenant de la Nouvelle-Zélande, et connue sous le nom de Cowdie. L'arbre qui la produit appartient à l'ordre des conifères.

Cette résine est d'une couleur d'ambre claire; elle fond aisément, et elle exhale alors une odeur résineuse ou de térébenthine; une portion se dissout dans l'alcool, mais la plus grande portion y est insoluble. Elle fournit un beau vernis avec l'alcool chaud et l'essence de térébenthine. L'acide sulfurique la dissout, mais l'eau la précipite de cette dissolution acide.

La partie soluble, dans l'alcool faible, a toutes les propriétés d'un

acide que M. R. Thomson désigne sous le nom d'acide dammarique; la partie insoluble a été appelée par lui dammarane.

La résine entière renferme en centièmes :

Carbone.	74,45
Hydrogène.	10,28
Oxygène.	15,27

M. R. Thomson représente cette composition par $C^{40}H^{31}O^{6}$.

Acide dammarique hydraté. — En ajoutant de l'eau à la solution alcoolique de la résine, on obtient un précipité qui, lavé et séché à + 100°, constitue l'acide dammarique, qui peut se représenter par $C^{40}H^{31}O^{7} = C^{40}H^{30}O^{6} + HO$.

Dammarane. — Cette résine, insoluble dans l'alcool, aurait la même composition que la résine brute : on ne comprend pas comment cette dernière, composée d'acide dammarique et de dammarane, qui ont une constitution différente, aurait la même formule que la dammarane; il doit exister là un troisième produit plus oxygéné, à l'aide duquel cette discordance s'expliquerait.

Lorsqu'on distille la résine cowdie, elle donne naissance à une huile couleur d'ambre, que M. R. Thomson appelle dammarol; la résine perd trois équivalents d'eau dans la production du dammarol, qui se représente par $C^{40}H^{28}O^{3}$.

Distillée avec cinq ou six fois son poids de chaux vive, la résine brute fournit la dammarone, matière huileuse qui a pour composition : $C^{38}H^{30}O$.

La résine perd 2 équivalents d'acide carbonique et 1 équivalent d'eau.

259. — Sur un hydrate d'essence de térébenthine de laurier; par M. Stenhouse (*Philosophical Magazine*, s. 3, t. XXV, p. 200).

L'huile de laurier de la Guiane, que M. Christison avait retirée par incision d'une espèce d'*ocotea*, consiste en deux huiles isomériques ayant la même composition, $C^{5}H^{4}$, que l'essence de térébenthine. Cette huile, mélangée avec de l'alcool et un peu d'acide nitrique, a fourni, après quelques mois de repos, une masse cristalline d'un jaune foncé. Par des cristallisations répétées dans l'alcool, elle s'est présentée sous forme de beaux prismes rhomboédriques, parfaitement blancs, sans saveur ni odeur. Ces cristaux, fusibles à 125 de-

grés, se subliment vers 130 degrés. Séchés à 100 degrés, ils ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

Carbone.	70,30
Hydrogène.	11,62
Oxygène.	18,08
	100,00

Les cristaux d'essence de laurier hydratée, dont la formule probable est $C^5H^4 + HO$, sont donc isomériques et isomorphes avec ceux des hydrates des essences de térébenthine et de citron.

260. — Sur la résine tuggkada et le nouvel acide organique qui en a été retiré; par M. J. BERLIN (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 214).

Les habitants de quelques contrées de la Suède ont l'habitude de mâcher une espèce de résine (*tuggkada*) qui passe pour nettoyer les dents et entretenir la fraîcheur de la bouche. Cette résine se rencontre, sous forme de globules, sur le tronc du pin ; il faut une certaine habitude pour la distinguer de la résine ordinaire, qui se trouve également sur cet arbre. Les globules de *tuggkada* ont une cassure lactescente; mis dans l'eau chaude, ils se réunissent en gâteaux, forme sous laquelle on conserve cette résine. Le tuggkada est cassant, mais il se ramollit par la mastication, en même temps qu'il développe une odeur balsamique et une saveur acide. Quelque temps après, il devient d'un beau rose.

Soumise à la distillation avec de l'eau, cette résine donne une liqueur ayant la même odeur et la même saveur que la résine ordinaire, et sur laquelle nagent quelques gouttelettes d'une huile épaisse et d'un jaune foncé. La quantité de cette huile est très-petite, comparativement à la quantité de résine qui reste, et ses propriétés diffèrent entièrement de celles de l'huile de térébenthine.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le produit résineux de la cornue, on obtient un liquide à réaction acide, qui offre encore l'odeur et la saveur caractéristiques de la résine. En abandonnant ce liquide au repos, on voit, au bout de plusieurs semaines, se former des cristaux granuleux groupés en étoiles de couleur rose. Ces cristaux sont ceux d'un acide nouveau. Lorsqu'au contraire on évapore la liqueur rapidement, on obtient un résidu brunâtre qui, étant traité

par l'eau, donne l'acide soluble et laisse une substance brune, résineuse, insoluble.

Pour éviter les inconvénients que présente l'évaporation, M. Berlin précipita la liqueur par le sous-acétate de plomb, et le précipité repris par l'alcool ou par l'eau fut décomposé par l'hydrogène sulfuré. La plus grande partie de l'acide demeure en dissolution ; le reste est retiré du sulfure de plomb par un lavage alcoolique.

L'acide déplace l'acide carbonique d'une solution de carbonate de soude et neutralise complétement la potasse caustique et la baryte. Les combinaisons avec les alcalis et les terres alcalines sont solubles et de couleur jaune ; elles n'ont pu être obtenues à l'état cristallisé. Ces combinaisons sont solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

M. Berlin promet de donner, dans un prochain Mémoire, l'analyse de l'acide qu'il a découvert, et auquel il n'a pas donné de nom particulier.

261. — Sur l'huile éthérée du pinus abies ; par M. Woehler (*Journal für prakt. Chemie,* t. XXX, p. 252).

Frappé de la pensée que les huiles essentielles peuvent être différentes, suivant qu'elles sont fournies par les différentes parties du végétal, M. Woehler a examiné l'huile essentielle obtenue par la distillation des branches fraîches et sans feuilles de jeunes sapins. Cette huile, très-liquide, incolore, possède une odeur tout à fait différente de la térébenthine, et rappelle celle des branches fraîches de sapin. Son point d'ébullition est à 167 degrés ; elle se dessèche promptement à l'air et se convertit en un vernis résineux transparent ; distillée sur de la potasse fondue, elle acquiert aussitôt l'odeur de l'huile de térébenthine, de manière qu'on ne peut douter de sa transformation.

L'analyse de cette huile, qui ne contenait qu'un centième d'oxygène, démontre évidemment que ce produit naturel était un mélange d'une huile non oxygénée, et d'une très-petite quantité d'une huile oxygénée.

L'action du potassium est venue confirmer cette manière de voir ; il produit dans l'huile déshydratée et froide un faible dégagement d'hydrogène avec formation d'une petite quantité de substance gélatineuse. L'huile avait alors une tout autre odeur, tout à fait semblable à celle de l'huile de citron ou d'orange. Elle était très-fluide ;

son point d'ébullition était toujours à 167 degrés; elle absorbait, avec production de chaleur, beaucoup de gaz chlorhydrique, mais sans donner même à 0 degré une combinaison susceptible de se solidifier. L'analyse de cette huile, d'une odeur si agréable, a montré qu'elle avait la même composition en centièmes que l'essence de térébenthine (88,38 carbone, 11,78 hydrogène).

D'ailleurs, nous ferons remarquer que la composition de l'essence de térébenthine est identique avec celle de citron : cette dernière présente en outre un point d'ébullition (165 degrés) qui ne diffère que de 2 degrés de celui de l'essence étudiée par M. Woehler.

262. — De l'action de l'acide nitrique sur l'essence de térébenthine; par M. Rabourdin (*Journal de pharmacie*, 3e série, 3e année. Septembre 1844, p. 185).

Lorsqu'on traite l'essence de térébenthine par l'acide nitrique du commerce, étendu de son volume d'eau, en employant, par exemple, 500 grammes d'acide et 200 grammes d'essence, que l'on ajoute peu à peu, il se produit plusieurs composés parmi lesquels on distingue d'abord le quadroxalate d'ammoniaque.

Lorsqu'on étend d'eau les eaux mères qui ont fourni le quadroxalate d'ammoniaque, il se fait un dépôt de matière résinoïde que l'on sépare en évaporant de nouveau la liqueur, débarrassée de la résine qu'elle contenait ; on arrive à des cristaux qui constituent un acide particulier.

Cet acide a offert à M. Rabourdin la même composition que l'acide térébique de M. Bromeis, $C^{14}H^{9}O^{7}$, HO ; dans le sel d'argent, $C^{14}H^{9}O^{7}$, AgO.

Cependant l'acide de M. Rabourdin présente quelques différences avec l'acide de M. Bromeis ; il propose, par conséquent, la dénomination particulière d'acide térébilique. L'acide térébique cristallise en aiguilles quadrilatères, fond avec difficulté (l'auteur n'indique pas les points de fusion) et se décompose sans se sublimer. L'acide térébilique cristallise en octaèdres, fond aisément, et distille sans résidu, se résolvant tout entier en acide carbonique et en acide pyrotérébilique, suivant l'équation suivante :

$$C^{14}H^{9}O^{7}, HO = C^{2}O^{4} + C^{12}H^{9}O^{3}, HO.$$

M. Rabourdin est disposé à croire que cette isomérie des deux

acides constitue un état isomérique des deux essences qui ont servi de point de départ.

263. — Du camphre, comme produit de la réaction de l'acide nitrique sur le succin; par M. O. Doepping (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 350).

On a remarqué depuis longtemps qu'en ajoutant un peu d'acide sulfurique au succin que l'on distille, on augmente considérablement la quantité d'acide succinique.

M. Doepping a reconnu qu'en traitant, à plusieurs reprises, le succin par l'acide nitrique, on obtient également de l'acide succinique. Il faut agir sur des morceaux de succin de la grosseur d'un pois, et distiller, après les premiers traitements, avec de l'acide nitrique très-concentré. On concentre la liqueur acide jusqu'en consistance sirupeuse, puis on l'abandonne au repos. Il se fait un dépôt cristallin au bout de quelques semaines; on reprend les eaux mères, par une nouvelle quantité d'acide nitrique, et les cristaux sont soumis une dernière fois à l'action du même acide. On reconnaît dans ces cristaux toutes les propriétés de l'acide succinique pur.

Le liquide qui distille dans le récipient est d'un bleu vert; neutralisé par la potasse, il répand une forte odeur de camphre, et cette dernière substance se retrouve à l'état cristallin dans l'éther, qu'on agite avec le liquide saturé. Le camphre ainsi obtenu est identique avec celui du *Laurus camphora*.

264.—Examen de la résine de maynas; par M. B. Lewy (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 380).

La résine de maynas vient de l'Amérique et principalement de la province de Maynas, d'où elle tire son nom.

Lorsqu'on la purifie par l'alcool bouillant elle se présente sous la forme de petits prismes transparents.

Sa formule se représente par de l'acide benzoïque, plus 3 équivalents d'hydrogène.

$$C^{14}H^{9}O^{4}.$$

Elle se combine aux bases, se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses ainsi que les acides acétique et sulfurique.

L'eau la précipite de ses dissolutions.

Elle est attaquée par le chlore, le brome et l'acide nitrique sans fournir de produits de constitution régulière.

265. — Sur l'huile de thuya ; par M. E. SCHWEIZER (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 376).

M. Schweizer a fait quelques expériences sur l'huile que l'on peut extraire du thuya commun (*thuya occidentalis*).

Cette huile, parfaitement incolore quand elle est récemment préparée, ne tarde pas à se colorer en jaune ; c'est elle qui communique au thuya l'odeur qui lui est propre ; sa saveur est âcre, elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumise à la distillation, l'huile de thuya commence à bouillir à 190 degrés, et donne, entre 193 et 197, un produit de distillation incolore ; à partir de 197, le point d'ébullition s'élève rapidement jusqu'à 206, et le liquide qui passe est coloré en jaune.

Le produit obtenu à 193 degrés a donné, en 100 parties : carbone 71, — hydrogène 10,61, — oxygène 18,39 ; tandis que le produit qui distille de 197° à 206° contient : carbone 76,13, — hydrogène 10,67 — oxygène 13,20.

L'huile de thuya est donc un mélange au moins de deux huiles oxygénées, et ne paraît pas contenir d'hydrogène carboné.

Le potassium s'oxyde dans l'huile de thuya, sans dégagement d'hydrogène, et la transforme en une matière résineuse.

En saturant, par un acide, la liqueur alcaline qui surnage, la combinaison résineuse provenant de l'action de la potasse sur l'huile de thuya, on obtient une petite quantité d'une huile qui possède les propriétés caractéristiques du *carvacrol*.

L'iode, en se dissolvant dans l'huile de thuya, paraît donner, entre autres produits, deux carbures d'hydrogène particuliers ; l'un d'eux, que M. Schweizer désigne sous le nom de *thuyon*, est incolore et doué d'une odeur qui rappelle celle de l'huile de térébenthine ; sa saveur est âcre ; il est plus léger que l'eau et bout entre 165° et 175°.

M. Schweizer n'a pu analyser aucun de ces produits.

266. — Recherches sur l'huile essentielle de sassafras ; par M. SAINT-EVRE (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 107).

L'huile du commerce extraite du *laurus sassafras* se présente sous la forme d'un liquide un peu jaune, d'une saveur âcre et d'une

odeur qui rappelle celle du fenouil. Sa densité est de 1,09 à + 10 degrés. Elle bout d'abord à + 125°, puis son point d'ébullition s'élève successivement jusqu'à + 228°; il reste alors stationnaire jusqu'à ce que la majeure partie du liquide ait disparu. On se débarrasse ainsi de l'essence de térébenthine qui est souvent mêlée par fraude à l'essence du commerce. La cornue retient un résidu légèrement coloré en jaune brun.

La composition de l'huile ainsi obtenue, se représente par :

$$C^9H^5O^2.$$

Mais il faut l'envisager comme un mélange, car en la soumettant au froid, produit par 12 parties de glace, 5 de sel marin et 5 de nitrate d'ammoniaque, elle laisse déposer au bout de cinq ou six heures des cristaux volumineux d'une blancheur parfaite qui se liquéfient très-rapidement en reprenant la température ambiante.

Ces cristaux ont pour formule : $C^{10}H^5O^2$.

La densité de leur vapeur correspondant à 2 volumes, se représente par 5,669 d'après le calcul; l'expérience a donné 5,951, — 5,856, — 5,800.

Lorsqu'on ajoute avec précaution du brome à l'essence de sassafras, il se fait de l'acide hydrobromique, et l'huile se solidifie en masse cristalline. Les cristaux se trouvent souillés par une matière visqueuse qu'on enlève en ajoutant de l'éther en petite quantité. On les laisse digérer en présence de l'éther froid, dans un appareil de déplacement, puis on les fait dissoudre à chaud dans l'éther et cristalliser par le refroidissement.

Ces cristaux ont pour formule : $C^{10}Br^4HO^2$.

4 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par substitution.

Lorsqu'on traite l'huile de sassafras par le gaz ammoniac pur et sec, on obtient un liquide exempt d'azote susceptible de cristalliser par le froid et de reproduire les cristaux indiqués plus haut.

Le chlore ne possède pas une action aussi nette que le brome.

Le produit bromé, exposé à une forte insolation dans un flacon de chlore sec, donne un produit chloré, visqueux, exempt d'hydrogène. Un courant d'acide sulfureux sec et pur, dirigé dans l'essence, la décompose en deux parties d'inégale densité, qui n'ont point encore été étudiées par M. Saint-Evre.

267. — Note sur l'huile essentielle de camomille. (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 243).

M. Borntrager a fait quelques expériences sur l'huile de camomille. Soumise à la distillation avec l'eau, cette huile conserve sa couleur bleue caractéristique; les premières gouttes qui passent sont aussi bleues que les dernières. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther, en conservant sa couleur. Au-dessous du point de la glace fondante elle s'épaissit et devient presque solide. M. Borntrager n'a pu en séparer du stéaroptène, bien que l'huile de camomille du commerce présente quelquefois, lorsqu'elle est épaisse, des lamelles de stéaroptène incolores.

La moyenne de trois analyses faites avec de l'huile laissée en contact avec du chlorure de calcium fondu, a donné pour cent parties : carbone, 79,85; hydrogène, 10,60; oxygène, 9,55.

268. — Note sur la résine Icica; par M. F. Scribe (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 129).

Cette résine se présente sous la forme de petites masses ou de grains opaques d'un blanc jaunâtre et mêlés de quelques débris d'écorce. Leur odeur est douce et assez agréable, la chaleur ou la pulvérisation l'augmentent légèrement. Ils sont friables, se brisent sous la dent, et ne présentent alors qu'une saveur peu sensible. Leur cassure est blanche, parsemée de quelques veines jaunâtres. Ils n'abandonnent rien à l'eau, et ne laissent dégager aucune substance volatile lorsqu'on les distille avec elle.

Elle est de toutes les résines la moins soluble dans l'alcool. Elle exige, pour être tenue complétement en dissolution, cinquante-cinq fois son poids d'alcool froid à 36 degrés, quinze fois son poids d'alcool bouillant, 3 $\frac{1}{2}$ fois son poids d'essence de térébenthine à la température ordinaire. L'action de ces dissolvants n'a lieu que d'une manière lente à froid; il faut les chauffer d'abord pour accélérer la dissolution, puis les laisser refroidir et en séparer la résine en excès.

Elle présente à l'analyse trois résines particulières, se distinguant entre elles par leur composition et leur solubilité, mais présentant toutes les trois une neutralité complète.

On obtient séparément ces trois résines en ayant recours à leurs différents degrés de solubilité dans l'alcool. On commence par dissoudre complétement dans l'alcool bouillant la résine icica pulvérisée ; la dissolution, après avoir été filtrée à chaud pour la débarrasser des matières ligneuses en suspension, laisse cristalliser en se refroidissant la *bréane*, tandis que l'eau mère retient en dissolution l'*icicane* et la *colophane*.

Bréane. — Cette substance séparée de l'alcool, cristallisée de nouveau et desséchée à + 120 degrés dans le vide, a fourni à l'analyse, par l'oxyde de cuivre et le courant d'oxygène, la formule suivante : $C^{80}H^{64}$, 3HO.

Icicane. — Les eaux mères du produit précédent renferment encore des mélanges de bréane, d'icicane et de colophane. On les sépare les uns des autres en concentrant légèrement la liqueur, rejetant la première portion qui cristallise, c'est-à-dire la bréane impure, et décantant la liqueur alcoolique, dont on retire de nouveau un produit cristallin par l'évaporation ; c'est la seconde résine, l'icicane, tandis que la colophane beaucoup plus soluble, reste dissoute dans la dernière eau mère.

L'icicane, que l'on purifie de la substance incristallisable par quelques lavages à l'alcool, desséchée à + 120 degrés dans le vide, a fourni à l'analyse, par l'oxyde de cuivre et le courant d'oxygène, la formule suivante : $C^{160}H^{137}O^{9}$.

Colophane de la résine icica. — Enfin, la dernière eau mère du produit précédent, après avoir abandonné tout produit cristallisable, laisse déposer en petite quantité la colophane, substance amorphe, jaune, fusible au-dessous de + 100 degrés, beaucoup plus soluble dans l'alcool et l'éther que les produits précédents. Sa dissolution alcoolique concentrée marque quelque acidité au tournesol, mais elle ne se dissout pas dans les alcalis, et possède tous les autres caractères des substances neutres. A l'état fondu et desséché, elle a fourni à l'analyse des nombres qui se rapprochent de ceux de la colophane; ce dernier produit serait donc exprimé par la formule :

$$C^{40}H^{30}O^{4} \text{ ou } C^{40}H^{30}O^{5}.$$

En résumé, la résine icica contient trois résines neutres, dont deux cristallisables, et la troisième incristallisable.

269. — Recherches sur la créosote; par M. H. DEVILLE (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 228).

Des recherches antérieures avaient fait soupçonner à M. Deville que les produits pyrogénés qui dérivent des résines et des essences conservent encore une *constitution d'origine;* ainsi la résine, qui possède ordinairement certains rapports avec l'essence qui l'accompagne, posséderait des rapports analogues avec les produits que la décomposition ignée en sépare; l'essence pyrogénée pourrait même, dans quelques cas, se trouver identique ou tout au moins isomérique avec l'huile primitive. La distillation du benjoin, du gaïac et d'autres résines permettrait de retrouver les huiles essentielles, qui ont entièrement disparu après avoir donné naissance à ces résines. Ce point de vue ingénieux communique un intérêt tout particulier à l'étude des résines. M. Deville y revient en insistant au sujet de la créosote. Il reconnaît entre la créosote et l'hydrure de gaïacile des analogies qui ne se démentent jamais.

La composition marque une première analogie :

Hydrate de gaïacile $C^{14}H^8O^4$.
Créosote . . . . . $C^{14}H^8O^2$.

La créosote colore en bleu une grande quantité d'eau contenant une trace d'un sel de fer au maximum; pour l'hydrure de gaïacile, la coloration est brune.

L'hydrure de gaïacile et la créosote, traités par l'acide sulfurique et le chromate de potasse, donnent naissance à un sel de chrome analogue à l'acide tartrochromique.

La créosote donne avec le brome un acide cristallisé dans lequel la moitié de l'hydrogène se trouve remplacée par du brome, équivalent pour équivalent.

La créosote d'une pureté absolue ne se colore pas à l'air.

M. Deville pose en résumé que la créosote est une huile essentielle qui se trouve en rapport avec les parties résineuses du bois, absolument comme l'hydrure de gaïacile avec la résine de gaïac : il remarque enfin que la créosote se trouve rapprochée par ses propriétés de l'hydrure de salicyle ($C^{14}H^6O^4$).

270. — Note sur la créosote; par M. Aug. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 574).

La créosote a tant de rapports avec l'acide phénique qu'il est difficile de distinguer ces deux substances l'une de l'autre. M. Laurent a cherché s'il existait aussi quelques relations entre leur constitution intime. L'action de l'acide hydrochlorique et du chlorate de potasse sur la créosote a produit du chloranil qui dérive de l'acide phénique et se trouve avec lui dans un rapport étroit de constitution.

M. Laurent indique ensuite le moyen d'obtenir des acides cristallisés à l'aide de l'acide nitrique affaibli et de la créosote. Il se forme d'abord une résine brune qui doit être lavée, puis traitée par l'ammoniaque. La liqueur aqueuse ou alcoolique abandonne par l'évaporation des cristaux qui sont séparés : les eaux mères contiennent une masse résineuse qui se précipite par un acide; on l'oxyde de nouveau par l'acide nitrique faible.

On renouvelle ces traitements jusqu'à ce que la résine ait disparu; on obtient ainsi des acides oxalique et nitrophénisique, et deux acides cristallisés, contenant de l'azote : ces deux acides cristallisent l'un sous forme de lamelles jaunes allongées, l'autre sous forme de petites aiguilles. M. Laurent ne donne pas d'autres renseignements.

271. — Recherches sur la résine de gaïac; par M. Sobrero (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 677); par M. Deville (Henry) (*Comptes rendus*, t. XVII, p. 1143); par MM. Pelletier et Henry Deville (*Comptes rendus*, t. XIX, p. 132).

La communication de M. Sobrero a eu pour objet de décrire les produits de la distillation de la résine de gaïac. Il a distingué deux huiles de densités différentes, dont la plus lourde est sensiblement douée de propriétés acides; il l'a nommée *acide pyrogaïque*. Sa combinaison avec l'oxyde de plomb conduirait à une formule qui serait représentée par : $C^{15}H^{8}O^{3}$, HO, 2PbO. M. Henry Deville a rappelé, au sujet de cette communication, que depuis deux ans M. Pelletier et lui avaient pris date dans le bulletin de la Société philomatique pour des recherches qui avaient le même objet. Dans la dernière communication, faite au nom de MM. Pelletier et Deville, se trouvent consignés les résultats suivants :

1° Le produit désigné par M. Sobrero sous le nom d'*acide pyrogaïque* doit se représenter par $C^{14}H^8O^4$ lorsqu'on a surmonté les difficultés que présente sa préparation. Il serait plus convenable de désigner cette substance sous le nom d'*hydrure de gaïacile*, en raison de ses analogies avec l'hydrure de salicyle. Comme cet hydrure, elle se combine avec les bases et produit des sels cristallisés qui, à l'air et à l'humidité, se transforment en un corps noir, analogue à l'acide mélanique.

L'*hydrure de gaïacile* est incolore et inaltérable à l'air lorsqu'il est pur; mais, en contact avec de la potasse aqueuse, il passe par toutes les teintes que prend la résine elle-même sous l'influence de l'air et de la lumière.

Le brome et le chlore donnent avec cet hydrure des acides cristallisés dans lesquels la moitié de l'hydrogène de l'huile primitive est remplacée par du brome et du chlore, équivalent pour équivalent. La densité de vapeur correspond à la formule indiquée $C^{14}H^8O^4$. Le calcul donne 4,42, l'expérience 4,49.

L'*hydrure de gaïacile* se purifie en suivant le mode de préparation qui s'applique à la créosote.

2° Parmi les produits pyrogénés se trouve encore le *gaïacène*, dont la formule est $C^{10}H^8O^2$. (4 volumes de vapeur.) Ce produit se déduit de l'acide gaïacique de M. Thierry $C^{12}H^8O^6$, de la même manière que la benzine de l'acide benzoïque.

3° Une troisième substance, cristallisant en lames brillantes dont la nature acide est peu prononcée, mais qui se combine pourtant avec les alcalis.

272. — Recherches sur la résine de jalap; par M. Kayser (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 81).

On rencontre dans le commerce deux résines de Jalap : l'une provenant de la racine de l'ipomœa schiedeana zuccar, l'autre de la racine de l'ipomœa orizabensis pellete. Les recherches de M. Kayser ont particulièrement porté sur la première de ces résines.

L'extrait alcoolique de cette résine, après avoir été lavé à différentes reprises, d'abord à l'eau bouillante, puis par l'éther, afin d'enlever toute matière colorante, a fourni une résine incolore et parfaitement transparente. Cette résine, à laquelle MM. Buchner et Herberger avaient attribué les propriétés d'une base en lui donnant

le nom de *jalappine*, se combine, selon M. Kayser, avec différents oxydes métalliques, et paraît se comporter comme un acide. L'auteur lui donne le nom assez impropre de *rhodéorétine*, d'après la propriété qu'elle possède de se colorer en rouge carmin sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

La *rhodéorétine*, insoluble dans l'eau et dans l'éther, très-soluble dans l'alcool, fond à 150 degrés sans changer de poids. Elle brûle avec une flamme très-éclairante sans laisser de résidu fixe ; sa solution alcoolique est légèrement acide.

Les acides sulfurique et nitrique étendus n'agissent pas à froid sur ce corps.

La rhodéorétine, ainsi obtenue de l'extrait alcoolique, a pour composition $C^{42}H^{35}O^{20}$. En se combinant avec les alcalis, elle subit une modification intéressante ; elle fait entrer dans sa constitution 1 équivalent d'eau, et joue alors le rôle d'acide. Séparée de sa combinaison avec l'oxyde de plomb par l'hydrogène sulfuré, la rhodéorétine retient 1 équivalent d'eau. C'est ce corps ainsi modifié que M. Kayser appelle *hydrorhodéorétine* $C^{42}H^{36}O^{21}$. Il partage la plupart des propriétés de la rhodéorétine ; seulement il fond vers 100 degrés sans changer de poids, et se dissout dans l'eau.

Les combinaisons salines analysées par l'auteur sont :

$C^{42}H^{36}O^{21} + 2PbO$ sel de plomb.
$2C^{42}H^{36}O^{21} + BaO$ sel de baryte.
$3C^{42}H^{36}O^{21} + KO$ sel de potasse.

Ces sels fondent à 105 degrés et ont servi à déterminer l'équivalent de l'hydrorhodéorétine.

En traitant une solution de rhodéorétine dans l'alcool absolu par du gaz hydrochlorique sec en excès, il se produit, après plusieurs jours de repos, un liquide oléagineux qui est facilement séparé par l'agitation avec l'éther. Ce corps oléagineux de réaction neutre se volatilise complétement, quoique difficilement, par la chaleur. La potasse et l'acide sulfurique concentré sont sans action sur lui. M. Kayser propose de lui donner le nom de *rhodéoréthynole*, et lui assigne pour formule $C^{30}H^{23}O^{8}$.

La liqueur acide au sein de laquelle ce corps huileux s'est produit, traitée par le carbonate de plomb, fournit une matière qui possède tous les caractères du sucre de raisin.

L'hydrorhodéorétine donne naissance aux mêmes produits dans les mêmes circonstances. Ce dédoublement intéressant, ainsi que le fait remarquer M. Kayser, rapproche la rhodéorétine de la salicine et de quelques autres corps analogues.

L'action dissolvante de l'éther sur la racine de l'ipomœa schiedeana zuccar a fourni une résine molle cristallisable qui paraît donner à la racine de jalap son odeur caractéristique; cette résine n'a pas été l'objet d'un examen plus approfondi.

Le traitement alcoolique de la résine de l'ipomœa orizabensis pellete a procuré une matière qui présente quelques propriétés analogues à celles de la rhodéorétine, mais qui en diffère par sa composition : $C^{42}H^{34}O^{18}$. L'auteur lui donne le nom de pararhodéorétine et se propose de revenir sur son étude.

M. Kayser s'est assuré qu'aucune autre résine que celle du jalap ne donne, avec l'acide sulfurique, la coloration rouge carmin qui résulte de l'action de cet acide sur la rhodéorétine, et il pense que cette propriété caractéristique peut donner un moyen utile de distinguer la résine de jalap des autres résines que l'on rencontre dans le commerce.

273.—Sur l'hellénine, essence concrète de la racine d'aunée; par M. Ch. Gerhardt (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 188).

M. Gerhardt a repris l'analyse de quelques produits fournis par l'hellénine : il leur assigne, à la suite de cette révision, les formules suivantes :

Hellénine, $C^{42}H^{28}O^{6}$.

Corps chloré, $C^{42}H^{28}O^{6}, Cl^{4}$.

Hydrogène carboné, $C^{38}H^{26}$ (hellénène).

Acide sulfhellénique, $C^{38}H^{25}, S^{2}O^{5}, BaO$.

L'hellénine, chauffée avec la chaux potassée, laisse dégager de l'hydrogène. A 250 degrés, il se fait une substance jaune et gluante qui n'a pu être étudiée par M. Gerhardt.

Le composé chloré n'est pas un produit de réaction incomplète, mais bien une substance définie qui se forme toujours en premier lieu, par l'action du chlore sur l'hellénine.

L'acide phosphorique anhydre ne se borne pas à enlever de l'eau

à l'hellénine ; il se forme un carbure d'hydrogène dont la production semble devoir s'expliquer par la formule suivante :

$$C^{42}H^{28}O^{6} = C^{38}H^{26} + 4CO + 2HO.$$
hellénine hellénène.

Il faut chauffer l'hellénène avec l'acide sulfurique anhydre pour produire l'acide sulfhellénique : la formule du sel de baryte a été indiquée plus haut.

274. — Recherches sur l'huile d'ail; par M. Wertheim (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 289).

Lorsqu'on soumet des gousses d'ail, *allium sativum*, à la distillation avec de l'eau, on obtient une huile essentielle qui possède au plus haut degré l'odeur d'ail. Cette huile, d'un jaune opalin, se décompose à + 150 degrés, en répandant des vapeurs suffocantes et en laissant pour résidu une masse brunâtre, poisseuse. Insoluble dans l'eau, cette huile se dissout très-bien dans l'alcool et dans l'éther ; elle n'est point altérée par les alcalis et les acides étendus ; elle est attaquée avec violence par l'acide nitrique fumant, et donne, sous l'influence de ce réactif, de l'acide sulfurique et de l'acide oxalique. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré, avec une couleur pourpre ; l'eau la sépare sans altération. Enfin elle précipite la plupart des solutions métalliques en donnant naissance à des composés dont plusieurs ont été analysés par M. Wertheim.

Distillée sur du potassium, l'huile d'ail est parfaitement incolore et a pour composition : $C^{6}H^{5}S$; il reste dans la cornue du sulfure de potassium.

M. Wertheim pense que l'huile d'ail rectifiée est un mélange de plusieurs combinaisons de soufre avec une combinaison oxygénée d'un radical qui aurait pour formule $C^{6}H^{5} = All$, et auquel il donne le nom d'*allyl*.

D'après la supposition de ce radical, l'huile d'ail serait un sulfure d'allyl AllS.

Les composés que l'huile d'ail forme au contact des dissolutions métalliques, et qui ont été examinés par M. Wertheim, sont :

$AllS + PtS^{2}$ sulfures d'allyl et de platine,

$5\,(AllS) + 6\,(PtS^{2})$,

$2\,(AllS) + 3\,(PtS^{2})$,

2 (AllS) + 3 (PdS) sulfure d'allyl et de palladium,

AllS + AgS (?) sulfure d'allyl et d'argent.

3 (AllS + PtS^2) + (AllCl + $PtCl^2$) sulfochlorure double d'allyl et de platine.

AllS + 2 (HgS) + AllCl + 2 (HgCl) sulfochlorure double d'allyl et de mercure,

(AllO + AgO) + AzO^5 nitrate d'argent et d'oxyde d'allyl.

275. — Dissertation sur l'origine et la nature des matières colorantes organiques, et étude spéciale de l'action de l'oxygène sur ces principes immédiats; par M. F. Preisser (*Journ. de pharm.*, 3e série, t. V, p. 191 et 249).

L'examen des matières colorantes d'origine végétale avait permis de soupçonner que les différents principes retirés d'une même substance tinctoriale pouvaient se trouver dans un rapport assez intime, malgré leur aspect très-distinct. Les recherches auxquelles s'est livré M. Preisser prouvent que ces principes dérivent, le plus souvent, d'une substance primitive, unique, incolore, dont les altérations donnent lieu aux couleurs les plus variées.

La méthode d'extraction mise en usage par M. Preisser est d'une extrême simplicité.

On traite la substance tinctoriale par l'eau, l'alcool, l'éther ou une eau légèrement alcaline, et on agite les liqueurs colorées avec de l'hydrate plombique bien lavé, provenant de la décomposition de l'azotate de plomb par l'ammoniaque caustique. Souvent à froid, plus rarement à l'aide d'une douce chaleur, toute la matière colorante se dépose à l'état de laque plombique insoluble, et les liqueurs sont complétement décolorées.

Les laques que l'on obtient sont d'autant moins colorées, que l'on emploie des matières colorantes plus récentes. Ainsi, avec les bois jaunes et les bois rouges, l'intérieur ou le cœur du bois, ordinairement peu coloré, surtout dans les troncs un peu épais, donne des laques de couleur vive, mais peu intense. La garance en racines fraîches donne de même une laque de couleur jaune rougeâtre.

Dans tous les cas, en faisant passer un excès d'acide sulfhydrique à travers la laque de plomb délayée dans l'eau, on obtient un liquide tout à fait incolore, dont on retire, par une évaporation spontanée,

dans des vases couverts de papier, ou par l'évaporation dans le vide, les matières colorantes à l'état de cristaux incolores.

Dans la séparation des matières colorantes par l'oxyde de plomb hydraté, il se fait une combinaison en proportion définie ; car si l'on ne met pas l'oxyde en excès, celui-ci fournit une laque d'aspect invariable, dont la calcination laisse toujours le même résidu.

Brésiline.

Ce principe, qui donne les propriétés tinctoriales rouges aux bois qui sont connus dans le commerce et la droguerie sous les noms de *Brésil* proprement dit, de *Fernambouc*, de *Sainte-Marthe*, de *Nicaragua*, de *Sapan*, de *Brésillet*, de *Californie*, de *Terre-Ferme*, a été découvert par M. Chevreul, qui l'a obtenu de la même manière que l'*hématine*, en traitant le bois de Brésil par l'alcool. Mais ce procédé ne fournit qu'une matière impure. M. Preisser l'a obtenu dans un grand état de pureté, en agissant, au moyen du procédé décrit plus haut, sur la partie intérieure et peu colorée du bois de Brésil.

Caractères. — La brésiline, de même que l'hématoxyline, isolée tout récemment par M. Erdmann, n'est pas colorée par elle-même. Elle s'offre en petites aiguilles incolores, qui paraissent être des prismes rectangulaires. Sa saveur est sucrée, avec un arrière-goût légèrement amer.

Elle est soluble dans l'eau. Sa solution se conserve longtemps sans altération ; elle se colore seulement en jaune, et devient, sur les bords, d'un rouge assez vif. Par l'ébullition, la coloration se manifeste beaucoup plus rapidement ; la liqueur devient d'un beau rouge cramoisi ; et si on abandonne à l'évaporation cette liqueur colorée, elle laisse déposer une multitude d'aiguilles satinées d'un rouge vif et très-beau.

M. Preisser donne le nom de *brésiléine* a la brésiline colorée en rouge vif.

La brésiline est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'air, elle se colore en rouge vif par l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique la dissout en la colorant en jaune, et bientôt elle se trouve noircie.

L'acide azotique affaiblit la colore en rouge intense. Si on chauffe il se dégage des vapeurs rutilantes, et il se produit de l'acide oxalique.

L'action de l'acide chromique et des chromates alcalins est des plus remarquables.

Dès que l'on met de l'acide chromique ou du bichromate de potasse en poudre fine en contact avec une solution concentrée de brésiline, il se fait une vive effervescence. Par la distillation, on peut ainsi recueillir des quantités notables d'acide formique. En même temps, la liqueur se colore en rouge brun, qui se fonce de plus en plus, et au bout de quelques heures, il se sépare une laque colorée en rouge cramoisi foncé. Cette laque est formée de la matière colorante modifiée (*brésiléine*) et d'oxyde de chrome. Elle n'est pas très-stable, car quelques lavages avec de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique enlèvent tout le principe colorant, et il ne reste plus qu'une poudre verte, qui est de l'oxyde chromique pur.

Les cristaux humides de brésiline se colorent peu à peu en rouge pourpre foncé, en les plaçant sous une grande cloche, à côté d'une capsule remplie d'ammoniaque caustique. En versant directement l'ammoniaque sur les cristaux, la coloration se produit immédiatement. Si l'on agit hors du contact de l'air, en faisant passer sous une cloche pleine de mercure quelques cristaux de brésiline et de l'ammoniaque, la coloration est à peine sensible.

La potasse et la soude donnent, avec la brésiline, au contact de l'air, une coloration d'un rouge de sang veineux.

L'eau de chaux rougit la dissolution de brésiline; aussi, quand on filtre cette dissolution sur un papier non lavé à l'acide, on remarque, quelques heures après, que ce papier est fortement teint en rouge vif écarlate.

L'azotate d'argent et le chloride d'or sont réduits quand on les fait bouillir avec la brésiline.

L'acétate plombique donne, dans sa dissolution, un précipité blanc jaunâtre, mais qui brunit par la dessiccation.

Lorsqu'on chauffe, dans un appareil disposé pour recueillir les produits liquides et gazeux, une dissolution de brésiline avec de l'acide sulfurique et du suroxyde manganique, une agitation tumultueuse se manifeste dans la liqueur; il ne se dégage aucun gaz, mais le produit distillé renferme de l'acide formique. Le liquide de la cornue est fortement coloré en rouge; abandonné à l'évaporation spontanée, il se dépose du sulfate manganeux, et il reste, dans les eaux mères, la même matière colorante modifiée que celle qu'on obtient avec l'acide chromique.

La brésiline, chauffée dans un petit tube de verre, se charbonne, sans donner de traces d'ammoniaque, même quand on la mélange avec la potasse caustique.

La brésiline a pour formule. . . . . $C^{36}H^{14}O^{12}$
Et la brésiléine. . . . . $C^{18}H^{7}O^{7}$.

Carthamine.

On admet dans les fleurs du *carthamus tinctorius* deux matières colorantes distinctes, l'une jaune, soluble dans l'eau, et que l'on peut enlever par un simple lavage; l'autre, rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis faibles, peu soluble dans l'alcool, et encore moins dans l'éther. M. Chevreul a donné à cette dernière le nom de *carthamine*. Suivant M. Dœbereiner, la matière jaune est de nature alcaline, tandis que la matière rouge est si manifestement acide, qu'il a proposé de lui donner le nom d'*acide carthamique*. D'après lui, ce principe rouge forme, avec les alcalis, des sels particuliers, dont quelques-uns, tels que le carthamate de soude, cristallisent en aiguilles soyeuses brillantes. Ces sels sont tous incolores, et offrent le phénomène remarquable d'être précipités en une substance rose brillante par les acides végétaux.

Le meilleur procédé pour isoler la carthamine consiste à épuiser les fleurs de carthame par l'eau, qui enlève tout le principe jaune. On les met ensuite en contact avec une eau rendue légèrement alcaline par un peu de carbonate de soude. Le liquide alcalin est alors précipité par l'hydrate plombique. On décompose ce sel bien lavé par un excès d'hydrogène sulfuré. On filtre et on obtient ainsi une liqueur colorée en jaune clair. Ce liquide fournit, par l'évaporation spontanée ou immédiatement, s'il est suffisamment concentré, des aiguilles blanches. C'est la carthamine pure.

Caractères. — La carthamine pure se présente en petites aiguilles prismatiques, blanches, d'une saveur légèrement amère. Elle est un peu soluble dans l'alcool, mais moins soluble dans l'eau.

A l'air, elle se colore à peine en jaune clair. L'acide sulfurique étendu ne la colore pas, mais la dissout; concentré, il la noircit au bout de quelques minutes. L'acide chlorhydrique et l'acide azotique ne produisent avec elle aucun phénomène de coloration, et ne la dissolvent que par l'application d'une légère chaleur.

Introduite dans une cloche pleine de mercure, avec quelques bulles d'oxygène, elle ne prend qu'une teinte jaune, même au bout de plusieurs jours. Mais, dès qu'elle est en présence de l'oxygène et des alcalis, elle éprouve une modification remarquable. Elle se colore subitement en jaune, puis en rouge rose, analogue au rouge de carthame. Cette matière se dissout alors très-bien dans les alcalis, et, en neutralisant la dissolution par l'acide citrique, on fait déposer des flocons rouges, semblables à la carthamine préparée par les procédés ordinaires. M. Preisser donne à cette matière le nom de *carthaméine.*

L'ammoniaque colore la carthamine blanche en rose, plus difficilement que la potasse ou la soude, caustique ou carbonatée.

Hors du contact de l'air, sous une cloche pleine de mercure, les alcalis ne possèdent pas la propriété de transformer la carthamine en *carthaméine.*

L'acétate plombique précipite la carthamine à l'état de laque blanche qui, par le contact prolongé de l'air, se colore en jaune, puis en rose.

Projetée sur des charbons ardents, la carthamine fond, se boursoufle, se décompose en exhalant une odeur piquante, mais sans laisser le moindre résidu.

Principe jaune du carthame. — M. Preisser avait d'abord regardé le principe jaune du carthame comme un état intermédiaire entre la carthamine blanche et la carthaméine ; mais un examen plus minutieux l'a forcé à changer d'opinion. Il croit nécessaire de refaire complétement l'étude de ce principe.

La carthamine a pour formule $C^{26}H^{9}O^{5}$; cristallisée, elle renferme deux équivalents d'eau.

La carthaméine, ou carthamine colorée, se représente par :

$$C^{26}H^{9}O^{7}.$$

On voit, d'après cela, que la carthamine, en se colorant, absorbe 2 équivalents d'oxygène à l'air.

$$C^{26}H^{9}O^{5} + O^{2} = C^{26}H^{9}O^{7}.$$

Mais, sous l'influence de la lumière solaire, et par un contact plus prolongé de l'air, la carthaméine elle-même perd 2 équivalents

de carbone et 2 équivalents d'hydrogène qui, avec 6 équivalents d'oxygène, donnent de l'acide carbonique et de l'eau, comme le montre l'équation suivante :

$$\underline{C^{26}H^{9}O^{7}} + O^{6} = \underline{C^{24}H^{7}O^{7}} + 2CO^{2} + 2HO.$$

Carthaméine.—Carthaméine altérée.

Santaline.

Pelletier isola, le premier, du bois de santal un principe colorant rouge, qu'il désigna sous le nom de santaline. En 1832, il fit l'analyse élémentaire de cette substance et la représenta par la formule $C^{16}H^{8}O^{32}$; il la regardait comme une matière colorante acide, en raison de son affinité pour les bases salifiables.

Extraction et caractères. — Le bois de santal fut traité par l'éther, qui se colora fortement en rouge foncé. Le liquide, évaporé jusqu'aux deux tiers, fut mélangé avec de l'hydrate plombique ; il se forma une abondante laque rouge foncée de santalate de plomb. Ce sel, lavé sur un filtre, puis délayé dans l'eau, fut soumis à un courant d'acide sulfhydrique. On filtra et on obtint un liquide à peine coloré en jaune. Par son évaporation dans le vide, il fournit une poudre blanchâtre, cristalline. C'était la santaline pure.

Cette poudre absorbe facilement l'oxygène de l'air. Quand on la fait bouillir avec de l'eau, elle se colore en rouge. Les alcalis, potasse, soude et ammoniaque lui font acquérir instantanément une couleur rouge foncé. Les acides acétique, azotique, chlorhydrique et sulfurique étendus, la dissolvent en la colorant en rouge.

Elle se combine avec l'oxyde plombique, et le sel est coloré en rouge brun.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Les solutions se colorent en rouge sur les bords. Une goutte d'un alcali fonce immédiatement la nuance.

La santaline en solution, soumise à l'ébullition, laisse déposer, par le refroidissement, une poudre rouge dans laquelle on distingue, au moyen du microscope, une foule de petites aiguilles d'un rouge vif. C'est la santaléine.

Calcinée dans un tube, elle ne donne aucun produit azoté.

Bois de Barwood. — Le naturaliste Afzélius découvrit, en Afrique, un arbre à fleurs blanches, de la famille des légumineuses, auquel

il donna le nom de *baphia nitida.* Les Portugais apportèrent ce bois en Europe il y a une soixantaine d'années ; il a la plus grande analogie avec le santal ; l'Angleterre seule l'utilisa, sous le nom de barwood, pour teindre en rouge foncé les mouchoirs *bandanas* anglais. MM. Preisser et Girardin de Rouen firent sur cette matière colorante un travail qui ne fut pas publié.

Caractères. — Ce bois est en poudre grossière, d'un rouge vif, semblable à celle du santal, sans odeur et sans saveur prononcées ; il ne colore presque pas la salive.

L'eau froide, en contact avec cette poudre, ne prend, après cinq jours de macération, qu'une teinte fauve. 100 parties d'eau ne dissolvent que 2,21 de matières, formées de 0,85 de matière colorante et de 1,36 de substances salines.

L'eau bouillante se colore plus fortement en jaune rougeâtre ; mais, par le refroidissement, elle laisse déposer une partie du principe colorant sous forme d'une poudre rouge. 100 parties d'eau à 100 degrés dissolvent 8,86 de matières, formées de 7,24 de principe colorant et de 1,62 de sels, consistant surtout en sulfates et chlorures.

L'alcool à 84 degrés, mis à macérer sur cette poudre, prend presque immédiatement une couleur d'un rouge vineux très-foncé.

Pour décolorer 1 gramme de cette poudre, il a fallu la traiter à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant. Le liquide alcoolique renfermait 0,23 de principe colorant et 0,004 de sel. D'où il résulte qu'il existe dans le barwood 23 pour 100 de matière colorante rouge, tandis que, d'après Pelletier, il n'y en a que 16,75 dans le bois de santal.

La dissolution alcoolique se comporte de la manière suivante avec les réactifs :

Eau distillée ajoutée en grande quantité	Trouble fortement en jaune d'ocre. Le précipité est redissous par les alcalis fixes, et la liqueur prend une couleur vineuse foncée.
Alcalis fixes.	virent au cramoisi foncé ou violet foncé.
Eau de chaux.	Idem.
Acide sulfurique.	fonce la couleur en la tournant au rouge de cochenille.

Acide sulfhydrique	agit comme l'eau.
Sel d'étain	précipité rouge de sang.
Chloride stannique	précipité rouge brique.
Acétate de plomb	précipité gélatineux, violet foncé.
Sels ferreux	précipité violet très-abondant.
Sels cuivriques	précipité gélatineux, brun violet.
Vitriol de Salzbourg. . . .	Idem.
Chloride mercurique . . .	précipité abondant couleur de brique.
Azotate de bismuth. . . .	colore en rouge cramoisi clair et éclatant.
Sulfate de zinc	précipité floconneux rouge vif, plus léger que la liqueur.
Émétique.	précipité abondant, de couleur cerise foncé.
Sels neutres de potasse. . .	agissent comme l'eau pure.
Eau de baryte.	précipité brun violet foncé.
Gélatine.	précipité jaune d'ocre brunâtre.
Chlore	ramène la liqueur au jaune clair, avec un léger précipité brun jaunâtre, ressemblant à l'hydrate ferrique.

L'esprit de bois agit sur le barwood comme l'alcool, et la liqueur, aussi fortement colorée, se comporte de même avec les réactifs.

L'éther acquiert presque immédiatement une teinte de rouge orangé, un peu moins foncée que celle de l'alcool. Ce liquide dissout 19,47 pour 100 de principe colorant.

L'ammoniaque, la potasse et la soude, en contact avec la poudre de barwood, prennent une couleur rouge violet extrêmement foncé. Ces solutions, neutralisées par l'acide chlorhydrique, laissent précipiter la matière colorante sous forme d'une poudre d'un brun rouge foncé.

L'acide acétique se colore fortement en rouge, comme avec le santal.

La matière colorante a été extraite du barwood de la même manière que du santal ; elle a présenté les mêmes caractères que la santaline ; aussi MM. Preisser et Girardin la considèrent-ils comme identique à cette dernière.

Carmine.

Ce n'est qu'en 1818 que le principe colorant de la cochenille a été isolé par MM. Pelletier et Caventou, qui lui ont donné le nom de *carmine*. Ils l'ont obtenu en épuisant la cochenille par l'éther, qui enlève toute la matière grasse, traitant à plusieurs reprises le résidu par l'alcool bouillant, laissant refroidir, reprenant le dépôt qui s'est formé par de l'alcool pur et froid, puis y ajoutant un volume égal au sien d'éther pur. La carmine se dépose en grains rouges, pourpres et cristallins. En 1819, M. Lassaigne a retrouvé ce principe dans le *kermès*, *Coccus illicis*, et il est très-probable qu'il existe également dans toutes les autres espèces de *Coccus* qui fournissent des matières tinctoriales, telles que la *cochenille* ou le *kermès de Pologne*, *la gomme* ou *la résine laque* du commerce. En 1832, Pelletier a fait l'analyse élémentaire de la carmine et lui a attribué la formule $C^{16}H^{13}AzO^{10}$; mais il ne donne cette formule qu'avec réserve, présumant que la matière retenait un peu d'eau, parce qu'il est très-difficile de la dessécher sans l'altérer.

Pour avoir la carmine à l'état de pureté, M. Preisser a épuisé de bonne cochenille par de l'éther pour enlever les matières grasses, puis il a fait une forte décoction dans l'eau. L'hydrate plombique a entièrement précipité le principe colorant, et la liqueur surnageante est restée complétement décolorée. Le carminate de plomb violet fut décomposé par un excès d'acide sulfhydrique, et la liqueur filtrée, presque incolore, a laissé déposer, par le refroidissement, de petites aiguilles d'un jaune pâle, qui sont devenues entièrement blanches par des lavages à l'éther et la pression entre des feuilles de papier.

Caractères. — La carmine est incolore, d'une saveur nauséabonde et désagréable. Elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool, beaucoup moins dans l'éther.

Elle se colore lentement au contact de l'air ; sa solution devient d'un jaune rouge sur les bords. Quand on la fait bouillir, elle se colore, et, par la concentration, elle laisse déposer une multitude de flocons d'un beau rouge pourpre de carméine.

Cette même dissolution incolore de carmine, chauffée dans une petite cornue avec du bichromate de potasse, donne une liqueur colorée en beau rouge, qui laisse bientôt déposer une multitude de

flocons rouges d'une laque composée de carméine et d'oxyde de chrome. Cette laque se décompose quand on la traite par de la potasse caustique, et il reste de l'oxyde de chrome en poudre verte.

La carmine rougit par l'action des acides minéraux, surtout de l'acide azotique, et se dissout dans ces acides. Les alcalis la colorent immédiatement en rouge violet plus ou moins foncé, et en même temps, la matière colorante se dépose pour la plus grande partie.

L'acétate plombique donne un précipité blanc, mais qui bleuit à l'air, et devient, quand on l'agite, d'un bleu violet foncé.

La carmine et la carméine ne sont pas volatiles ; une petite portion de la matière rouge est seulement entraînée par la vapeur de la partie qui est décomposée. Toutes les deux fournissent, par leur décomposition, des produits ammoniacaux.

Quercitrine.

M. Preisser obtient la *quercitrine* de la manière suivante : la décoction de quercitron dans l'eau a été d'abord additionnée d'un peu de gélatine, de manière à précipiter tout le tanin. La liqueur filtrée fut traitée par une très-petite quantité d'hydrate plombique, qui produisit un précipité d'un brun sale. La liqueur décantée était d'un très-beau jaune d'or, qui donna avec le même hydrate, un abondant précipité d'un jaune éclatant.

Cette dernière laque, bien lavée, fut décomposée par un courant d'acide sulfhydrique. Il en résulta un liquide incolore qui, évaporé dans le vide, donna des aiguilles blanches de *quercitrine* pure.

Caractères. — La quercitrine est incolore, d'une saveur légèrement sucrée, avec un arrière-goût amer.

Elle est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther ; elle se colore lentement au contact de l'air en jaune clair, et sa solution laisse peu à peu déposer des flocons d'un blanc jaunâtre, d'une apparence cristalline. La solution aqueuse, abandonnée longtemps à l'air, finit par acquérir une couleur jaune foncé.

Les acides minéraux la dissolvent en la colorant en jaune.

Les alcalis, au contact de l'air, la colorent en jaune brun foncé.

L'ammoniaque produit le même effet. L'eau de chaux y produit aussitôt une coloration d'un jaune brun ; aussi, quand on filtre une dissolution incolore de quercitrine sur un papier non lavé à l'acide, celui-ci acquiert une teinte brune.

L'acétate plombique donne, avec la quercitrine, un précipité blanc que l'on peut dessécher dans un tube rempli d'azote, sans qu'il se colore sensiblement; mais, à l'air, il prend une nuance jaune au bout de quelques heures.

Une solution de *quercitrine*, que l'on fait bouillir dans une capsule, se trouble et laisse déposer une multitude de petits cristaux aiguillés de *quercitréine*, moins soluble dans l'eau, et qui forme, avec l'hydrate plombique, une laque d'un beau jaune doré de *quercitréate de plomb.*

Ces faits démontrent donc que, dans l'écorce de quercitron, il n'y a qu'un seul principe colorant, incolore, dans le cœur du bois, et qui ne passe à l'état de principe jaune ou de quercitréine, qu'en absorbant l'oxygène atmosphérique; le principe brun du bois est un mélange de quercitréine et de tanin, ou plutôt de quercitréate de chaux coloré en brun par du tanin altéré.

La quercitrine et la quercitréine sont volatiles en grande partie. Elles ne sont pas azotées.

La quercitrine a pour formule : $2(C^{32}H^{15}O^{14})$, et la quercitréine : $C^{32}H^{15}O^{18}$.

Lutéoline.

En appliquant à la décoction de gaude le même procédé que pour les autres substances tinctoriales, on obtient une liqueur d'un jaune clair, qui, par le refroidissement, laisse déposer une multitude de paillettes d'un blanc jaunâtre. Quand on fait bouillir ce même liquide avec quelques gouttes d'acide chromique sirupeux, ou un peu de bichromate potassique, on obtient, par le refroidissement, de larges paillettes d'un beau jaune d'or, tout à fait semblables à l'iodure de plomb. Ces mêmes paillettes sont encore obtenues sans l'emploi des corps oxygénants, et par le seul contact, un peu prolongé, de l'air. L'auteur de ce Mémoire appelle ce principe jaune *lutéoléine.*

Caractères. — La lutéoline se présente en paillettes blanches, solubles dans l'eau, mais beaucoup plus à chaud qu'à froid, solubles aussi dans l'alcool et dans l'éther.

Sa saveur est douceâtre, avec arrière-goût légèrement amer.

Elle est volatile, et laisse sublimer des aiguilles d'un jaune d'or, mélangées d'autres moins colorées.

Elle est sensiblement acide au tournesol.

L'acide sulfurique la colore en jaune clair et la dissout.

L'acide azotique lui donne plus rapidement une nuance jaune foncée, et, si l'on chauffe, il y a dégagement de vapeurs rutilantes.

Le sulfate ferreux la précipite en jaune verdâtre très-pâle ; mais, en abandonnant le précipité à l'air, il se fonce de plus en plus, et devient brun olive.

L'acétate plombique donne un précipité blanc qui devient d'un jaune d'or par un séjour prolongé à l'air.

La potasse, la soude, l'ammoniaque colorent la solution de lutéoline en beau jaune foncé, et, au bout de vingt-quatre heures, la liqueur a laissé déposer toute la matière colorante.

Les eaux de baryte, de strontiane et de chaux se comportent de la même manière; aussi, quand on filtre sur du papier non lavé à l'acide une solution incolore de lutéoline, on voit, au bout de deux heures, le papier entièrement teint en jaune vif.

Morine.

M. Preisser, en suivant le même procédé d'extraction que pour les autres matières colorantes, a obtenu, par cristallisation, le morin blanc, qu'il appelle *morine*, tout à fait semblable à la poudre cristalline d'un blanc jaunâtre très-pâle qui existe seulement dans le cœur du bois jaune (*morus tinctoria*).

Caractères. — Ces cristaux ont une texture lamelleuse. Leur saveur est douceâtre et amère.

La morine est soluble dans l'eau ; mais cette solution, au contact de l'air, absorbe l'oxygène, prend une couleur jaune, et se transforme en *morin jaune*, que M. Preisser nomme *moréine.* Cet effet s'est produit sous une cloche placée sur le mercure, et renfermant de l'oxygène pur ; le gaz a été absorbé en quantité notable, et la solution a pris une teinte jaune doré.

Les acides minéraux dissolvent la morine, en la colorant en jaune.

Le sulfate ferrique la colore en rouge de grenat, ainsi que l'avait déjà observé M. Chevreul. L'acétate plombique la précipite en blanc.

Soumise à l'action de la chaleur, dans un tube de verre, la mo-

rine se sublime en partie sous forme de petites aiguilles d'un jaune pâle.

Les alcalis, en agissant sur elle au contact de l'air, lui font acquérir une teinte d'un beau jaune foncé tirant sur l'orange.

Quand on fait bouillir dans l'eau de la morine, elle absorbe l'oxygène atmosphérique, et se transforme en *moréine jaune*, qui se précipite par le refroidissement. Le même résultat est produit, et plus promptement, en oxygénant la morine au moyen d'une petite quantité d'acide chromique ou de bichromate potassique ; avec l'un et l'autre on obtient de la *moréine* et de l'oxyde de chrome.

Caractères de la moréine. — La moréine cristallise en belles paillettes jaunes, ayant quelque ressemblance avec la lutéoléine. Ces paillettes sont volatiles.

Elle est sensiblement acide au papier de tournesol, elle est peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante ; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Les acides la dissolvent en rendant sa couleur plus foncée. L'acide azotique la fait passer au rouge brun en produisant des vapeurs rutilantes.

Les alcalis font passer sa couleur à l'orangé.

L'acétate plombique la précipite en jaune d'or, le sulfate ferrique en vert foncé.

La moréine, en cristaux ou dissoute, n'est pas très-stable. Elle absorbe à la longue une nouvelle dose d'oxygène, et devient alors d'un rouge brun. Cette absorption d'oxygène s'observe quand on fait arriver la solution sous le mercure avec de l'oxygène. C'est là l'origine du principe rouge et du principe brun que l'on rencontre toujours dans les décoctions de bois jaune ; principes qui existent à la surface du bois jaune exposé à l'air et à la lumière depuis longtemps.

Bixine.

Le rocou est une substance tinctoriale encore fort peu connue dans sa constitution chimique. John a donné une analyse de la pulpe qui entoure les graines du rocouyer, et qui n'a pas fermenté ; mais cette analyse nous apprend fort peu de chose sur le principe colorant. M. Boussingault a tracé les principales propriétés chimiques du rocou du commerce sans s'occuper des matières qui lui donnent ses facultés tinctoriales. M. Chevreul a cherché à éclairer cette ques-

tion. D'après lui, il existe deux principes colorants distincts dans le rocou, savoir :

1° Un principe jaune, soluble dans l'eau, l'alcool, et faiblement dans l'éther. Il se fixe bien sur la soie et la laine alunées qu'il colore en jaune;

2° Un principe rouge à l'état sec, très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, qu'il colore en rouge orangé, et caractérisé surtout par la propriété de devenir d'un très-beau bleu d'indigo par le contact de l'acide sulfurique concentré.

Le rocou le mieux préparé contient proportionnellement plus de principe jaune que le rocou ordinaire; mais M. Chevreul ne dit pas quels sont les moyens qu'il a employés pour séparer ces deux matières colorantes, ni s'il les a obtenues à l'état de pureté.

Voici les expériences que M. Preisser a faites sur le rocou. La partie inférieure jaune rouge vermillon, d'un morceau d'excellent rocou du commerce, fut traitée par une solution très-faible de carbonate sodique. La solution d'un rouge brun fut précipitée par de l'hydrate plombique qui a séparé entièrement la matière colorante. L'hydrogène sulfuré décomposa la laque; et les liqueurs, filtrées et évaporées rapidement, donnèrent des petits cristaux blancs aiguillés qui tapissaient les parois de la capsule. C'est à cette substance cristalline que M. Preisser a donné le nom de *bixine*, du nom de *bixa orellana*, qui désigne botaniquement le rocouyer.

Caractères. — La bixine est d'un blanc très-légèrement jaunâtre, d'une saveur amère assez désagréable.

Elle ne se colore que très-peu au contact de l'air; à la longue elle acquiert une teinte jaune, sans mélange de rouge vermillon; sous l'eau elle conserve sa blancheur.

Elle est volatile, soluble dans l'eau, mais davantage dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide sulfurique la colore en jaune et la dissout sans lui donner cette teinte bleue qu'il fait acquérir au rocou du commerce. L'acide azotique la jaunit sensiblement.

L'acide chromique et le bichromate potassique n'ont sur elle qu'une action lente; elle prend sous leur influence une teinte jaune orangé, et cristallise avec cette nuance.

La couleur d'un beau rouge foncé du rocou est due à l'action simultanée de l'air et de l'ammoniaque sur la bixine, qu'ils convertissent en une nouvelle substance que M. Preisser nomme *bixéine*.

M. Preisser n'a pu obtenir la *bixéine* à l'état de cristaux, elle reste sous forme d'une poudre d'un rouge brun foncé; et dans cet état elle se colore en bleu par le contact de l'acide sulfurique. Cette substance jouit des propriétés des acides faibles, elle se combine bien avec les alcalis et l'oxyde plombique; elle possède d'ailleurs les caractères chimiques du rocou. M. Preisser pense que cette matière mérite une étude plus complète, et se propose de la faire plus tard.

Rhamnine.

Les baies des différentes espèces de rhamnus, comprises sous la dénomination générale de *nerprun des teinturiers*, sont très-employées en teinture, sous les noms de *graines d'Avignon, d'Espagne, de Morée, de Turquie et de Perse.* Tout ce qu'on sait sur les principes colorants de ces semences, on le doit à M. Chevreul. Suivant ce chimiste, elles cèdent à l'eau, entre autres corps :

1° Un principe colorant jaune; il est uni à une matière insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool concentré, et très-soluble dans l'eau. Il paraît être volatil;

2° Une matière remarquable par l'intensité de son amertume, et qui est soluble dans l'eau et l'alcool;

3° Un principe rouge qui n'est qu'en petite quantité, et qui tend à se décomposer en matière brune sous l'influence de l'air. Il se trouve principalement dans le résidu de l'extrait aqueux de la graine, insoluble dans l'éther et l'alcool.

De bonnes graines de Perse furent écrasées dans un mortier, puis traitées par l'éther, qui s'est coloré en jaune olive. La liqueur fut évaporée dans un appareil distillatoire jusqu'aux deux tiers, et le résidu mélangé avec de l'eau, qui s'est colorée en jaune foncé. De l'hydrate plombique ajouté en petite quantité, a précipité une laque d'un jaune brun; puis, dans le liquide filtré, une nouvelle dose d'hydrate a donné une belle laque d'un jaune éclatant. Cette dernière fut décomposée par l'acide sulfhydrique. Le liquide filtré était à peine coloré en jaune; mais M. Preisser n'a jamais pu obtenir des cristaux bien caractérisés, il n'a retiré qu'une poudre cristalline d'un blanc légèrement jaunâtre, qui a été presque entièrement décolorée par des lavages à l'éther et la pression entre des feuilles de papier. C'est à cette substance que M. Preisser a donné le nom de *rhamnine.*

Caractères. — Cette poudre, en cristaux rudimentaires, a beaucoup d'analogie avec la *quercitrine* obtenue par une cristallisation confuse. Elle a une saveur amère.

Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

A l'air, la solution se colore rapidement en jaune.

Les acides jaunissent la rhamnine; les alcalis lui donnent aussitôt une teinte d'un brun foncé; les eaux de baryte et de chaux produisent le même effet.

La rhamnine, sous l'influence des corps oxygénants, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, le bichromate potassique, l'acide sulfurique et le suroxyde manganique, l'oxygène pur, se colore en jaune foncé et se trouve convertie en un nouveau principe que M. Preisser nomme *rhamnéine.*

La *rhamnéine*, qu'on peut obtenir en exposant au contact de l'air une solution de rhamnine, cristallise très-difficilement et se présente sous la forme d'une poudre d'un jaune foncé, qui, vue au microscope, paraît formée de tout petits cristaux.

Cette matière se comporte comme un véritable acide avec le tournesol et les bases. Elle forme, avec l'oxyde plombique, la chaux et l'alumine, etc., des sels colorés en jaune orangé, des rhamnéates à proportions définies.

La rhamnéine est peu stable, quand elle est libre. Au contact de l'air ou de l'oxygène pur, elle absorbe à la longue cet élément et se colore en rouge et en brun, ce qui explique l'origine de ces matières rouges et brunes qui existent toujours dans la décoction des graines de Perse ou d'Avignon.

Fustine.

On ne possède pas encore une bonne analyse du bois de fustet (*rhus cotinus*). On sait seulement qu'il contient une matière colorante jaune, une matière rouge, une matière brune et un principe astringent. La matière colorante, d'après M. Chevreul, paraît susceptible de cristalliser. Elle est ordinairement sous la forme d'un vernis brillant de couleur jaune, légèrement orangé, tirant sur le verdâtre.

Pour obtenir le principe colorant du fustet à l'état de pureté, on commence par séparer le tanin de la décoction à l'aide d'un peu de gélatine, puis on évapore le liquide filtré et coloré en jaune olivâtre,

presqu'à siccité, et on reprend le résidu par l'éther. La solution, évaporée de nouveau dans un appareil distillatoire, additionnée d'eau, est traitée par de l'hydrate plombique. La laque jaune est décomposée par l'acide sulfhydrique. On obtient une liqueur incolore qui laisse déposer de petits cristaux jaunâtres, faciles à purifier complétement par des lavages à l'éther; M. Preisser donne le nom de *fustine* à ce principe cristallin.

Caractères. — La saveur de la *fustine* est légèrement amère. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Au contact de l'air, sa solution se colore assez rapidement sur les bords des vases.

L'acide sulfurique la dissout en lui donnant une teinte jaune clair.

L'acide azotique la colore plus rapidement, surtout par l'application d'une légère chaleur.

Le sulfate ferrique la fait passer au vert olive foncé. L'acétate plombique la précipite en blanc, mais le précipité jaunit peu à peu.

La potasse, la soude, l'ammoniaque lui donnent immédiatement une belle couleur rouge.

En général, la fustine a la plus grande tendance à absorber l'oxygène pour passer à l'état de *fustéine.* Elle offre, du reste, beaucoup d'analogie avec la rhamnine.

Chlorophylle ou chromule.

M. Preisser écrasa des feuilles vertes dans un mortier de porcelaine. Il traita la liqueur verte qui en résulta, après filtration, par un peu d'hydrate plombique, qui précipita entièrement la matière verte et décolora la liqueur. La laque fut décomposée par l'hydrogène sulfuré. Le liquide filtré était incolore. Il le fit passer sous une cloche pleine de mercure avec un peu de gaz oxygène. Au bout de quelques jours, une portion du gaz était absorbée, le liquide s'était coloré en vert, et avait laissé déposer des flocons d'un vert plus foncé. L'absorption du gaz avait eu lieu surtout sous l'influence de la lumière solaire.

En évaporant jusqu'à siccité le liquide jaunâtre provenant de l'action de l'hydrogène sulfuré, M. Preisser a obtenu une matière ayant beaucoup d'analogie avec la *xanthophylle* de Berzélius.

Conclusions.

1° Les matières tinctoriales sont incolores dans les jeunes plantes

et dans l'intérieur des tissus organiques qui n'ont point le contact de l'air ;

2° C'est l'oxygène qui, en se fixant sur ces matières, détermine la coloration ;

3° Les diverses matières colorées qu'on extrait des tissus d'une même plante dérivent toutes d'un seul principe immédiat primitivement incolore qui, en absorbant plus ou moins d'oxygène, donne lieu à ces différentes modifications qu'on a distinguées par des noms particuliers ;

4° On peut rendre incolores les matières colorantes des plantes en les mettant en présence des corps avides d'oxygène, et on peut leur restituer leur couleur par le contact des corps oxygénants ;

5° Certains principes exigent cependant, pour le développement de leur couleur, l'action simultanée de l'air ou de l'oxygène et des bases. En général, les oxydes puissants, potasse, soude, ammoniaque, provoquent surtout la coloration en présence de l'air ;

6° L'analyse élémentaire démontre que les principes incolores sont moins oxygénés que les mêmes principes colorés ;

7° Les matières tinctoriales, soit incolores, soit colorées, possèdent des propriétés manifestement acides, surtout dans le dernier cas. Elles rougissent plus ou moins le tournesol, et neutralisent les bases ;

8° Les laques sont de véritables sels à proportions définies ;

9° Ces combinaisons salines ne s'unissent intimement avec les étoffes que lorsqu'elles sont produites sur la fibre textile elle-même, sinon, la couleur est simplement plaquée ou superposée sur l'étoffe, et un lavage peut l'enlever facilement.

10° La capacité de saturation des principes acides colorants augmente avec la quantité d'oxygène qu'ils renferment ; elle croît avec le nombre d'équivalents d'oxygène ;

11° L'oxyde chromique et le bichromate potassique agissent sur les principes colorants par leur oxygène. L'oxyde de chrome qui se produit dans ce cas se combine avec le principe colorant modifié ou oxygéné, et forme une laque qui reste unie au tissu ;

12° L'acide sulfhydrique décolore les principes colorants, en les désoxygénant et en les ramenant, par conséquent, à leur type primitif, puisqu'il y a toujours dépôt de soufre et formation d'eau.

276. — Sur la force qui unit les matières colorantes au coton; par M. Walter Crum (*Philosophical Magazine,* 3e série, vol. XXIV, p. 241).

M. Walter Crum pense que l'influence exercée dans les phénomènes chimiques par le contact de certains corps ordinairement poreux, *la force catalytique,* en un mot, doit jouer un rôle important dans les opérations de la teinture.

L'examen microscopique du coton montre que ses fibres sont formées de petits tubes cylindriques, transparents, soudés ensemble, et dans lesquels l'action de capillarité ou de surface s'exerce sans doute avec énergie. M. Crum affirme que le coton peut subir toutes les épreuves de la teinture sans que sa structure végétale éprouve la moindre désorganisation.

La matière colorante, en se fixant au tissu par suite d'une combinaison chimique, atome à atome, détruirait nécessairement, suivant l'auteur, la structure végétale, et il admet que la force qui agit dans ce cas est en harmonie avec la structure même; elle est donc plutôt *mécanique* que chimique.

Il n'est nullement exact d'admettre que les formes physiques ne puissent résister dans quelques cas à la combinaison, et nous pensons en outre qu'il faut tenir compte, dans les phénomènes de la teinture, de la tendance si générale des corps à se combiner.

Il y a là sans doute des combinaisons peu stables, et détruites quant à la proportion équivalente des principes; mais l'affinité chimique n'y subsiste pas moins.

M. Walter Crum établit par le calcul que la surface d'un pouce cube de charbon de bois d'une densité de 0,6 étant représentée par 73 pieds carrés, celle d'un pouce cube de calicot comprimé d'une densité de 0,8 le serait par le nombre 30.

277. — Sur la matière colorante de l'écrevisse commune; par M. de Grote (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XVIII, p. 444).

Le test de l'écrevisse commune cuite, pulvérisé et desséché à l'air, cède sa matière colorante à la potasse caustique; il convient de soumettre la liqueur à l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte orangée. On filtre alors, on ajoute un excès d'acide hydrochlorique, puis on chauffe de nouveau. Au bout d'un certain

temps, la matière colorante se sépare sous forme de flocons d'un rouge foncé. Cette matière est soluble dans l'alcool.

278. — Technologie de la garance; par M. Girardin (*Journ. de pharm.*, 3e série, t. IV, p. 356 et 434).

Ce travail renferme une exposition détaillée des faits technologiques qui se rattachent à l'histoire naturelle des poudres désignées sous le nom de garance, et des principes que l'industrie en extrait pour la teinture. Nous nous bornons à indiquer la source du travail présenté par M. Girardin.

279. — De la présence de l'indigo dans les plantes de la famille des orchidées; par M. C. Calvert (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. VI, p. 198).

M. Calvert, ayant reçu quelques tiges des orchidées dont la dénomination suit : Limodorum Tankervillæ Swartz, Phajus grandifolius, Bletia Tankervillæ, a reconnu qu'elles se coloraient en bleu au contact de l'air. Il y soupçonna la présence de l'indigo, qu'il est en effet parvenu à constater par des caractères positifs.

Les tiges seules paraissent contenir l'indigo ; les feuilles du moins en étaient dépourvues à l'époque de maturité très-avancée où se trouvait la plante.

280. — Examen d'une substance jaune qui vient de l'Inde sous le nom de purrée; par M. Stenhouse (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 423).

La matière brunâtre connue dans le commerce sous le nom de *purrée* fournit le jaune d'Inde. Cette matière est-elle d'origine végétale ou d'origine animale? c'est ce dont M. Stenhouse a cru pouvoir s'assurer par l'analyse.

En traitant le *purrée* par l'acide acétique, il a obtenu une liqueur qui, étant filtrée et précipitée par l'acétate de plomb, a donné par la réduction du sel plombique, au moyen de l'hydrogène sulfuré, un corps jaune cristallisable, possédant toutes les propriétés d'un acide faible, et auquel M. Stenhouse propose de donner le nom d'*acide porréique*.

Cet acide, peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau bouillante et cristallise par le refroidissement sous forme de longues

aiguilles soyeuses de couleur jaunâtre. Il se dissout parfaitement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Sa saveur est douceâtre, d'un arrière-goût amer ; il colore les alcalis en jaune foncé, et précipite en jaune la plupart des solutions métalliques. Ces précipités floconneux ne paraissent pas être d'une composition constante.

Le purrée contient environ la moitié de son poids d'acide porréique en combinaison avec de la magnésie.

M. Stenhouse assigne à cet acide la formule $C^{20}H^9O^{11}$, et au sel de plomb $C^{20}H^9O^{11}+PbO$.

L'acide porréique, ou le porréate de plomb, chauffé au delà de +100 degrés, donne un produit de sublimation cristallin peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui ne jouit pas des propriétés d'un acide. M. Stenhouse propose de lui donner le nom de *purrenon*. Il lui assigne la formule : $C^{13}H^4O^4$.

M. Stenhouse pense donc que le purrée du commerce est, non pas, comme on l'a cru, une matière animale, mais un suc végétal évaporé à siccité après saturation par la magnésie.

281. — Action de la potasse sur l'indigo et le lycopode; par M. Muspratt (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 271).

M. Gerhardt avait annoncé que l'indigo, chauffé avec la potasse, donne de *l'acide valérianique*.

$$\underbrace{C^{16}H^5AzO^2}_{\text{indigo}}+14HO=\underbrace{C^{10}H^9O^3HO}_{\text{acide valérianique}}+6CO^2+AzH^3+6H.$$

Cette réaction ayant été contestée par plusieurs chimistes, M. Muspratt a repris les expériences de M. Gerhardt.

250 grammes d'indigo du commerce ont été chauffés avec de la potasse jusqu'à destruction de la matière colorante; la masse traitée par l'acide sulfurique étendu a été soumise à la distillation ; la liqueur acide distillée, saturée par le carbonate de baryte et filtrée, a donné par l'évaporation 5,84 grammes d'un sel blanc cristallin qui a présenté la composition et tous les caractères de *l'acétate de baryte.*

De ce que l'indigo purifié n'a fourni qu'une quantité beaucoup moindre d'acétate de baryte, M. Muspratt conclut que la formation d'acide acétique résulte de l'action de la potasse sur les matières étrangères de l'indigo du commerce, et que l'acide valérianique obtenu par M. Gerhardt a probablement la même origine.

Dans les mêmes circonstances que l'indigo, le *lycopode* a offert des résultats analogues.

282. — Étude chimique des bases organiques de l'huile de houille; par M. A. W. Hofmann (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 129).

M. Runge a décrit six corps différents qu'il est parvenu à isoler de l'huile de goudron de houille. Trois de ces substances sont alcalines; le kyanol, le leukol et le pynol; les trois autres sont acides, à savoir : les acides carbolique, rosalique et brunolique.

M. Laurent a fait connaître la composition de l'acide carbolique, qu'il a classé sous le nom d'hydrate de phényle; M. Hofmann a étudié le leukol et le kyanol; il en a fait l'analyse, et en a très-nettement établi les propriétés alcalines.

M. Hofmann a séparé ces bases par un procédé nouveau.

Il a agité 500 kilogrammes environ d'huile de goudron de houille avec de l'acide chlorhydrique brut et concentré du commerce. Après douze heures le liquide s'est séparé en deux couches dont la supérieure contenait l'huile dépouillée de ses principes alcalins. La couche inférieure, très-acide, a été agitée avec une nouvelle quantité d'huile de goudron de houille, et lorsque l'acide hydrochlorique eut été ainsi saturé, il fut mêlé à un lait de chaux tenu en excès, et le tout fut distillé dans un alambic. Il se fait, au moment du mélange, un grand échauffement des liquides, d'où s'échappent en même temps des vapeurs étourdissantes. Aussi faut-il placer très-promptement le chapiteau, afin d'éviter les pertes.

Il distille d'abord une liqueur laiteuse qui contient un mélange de leukol et de kyanol : on obtient ensuite une autre substance laiteuse qui rappelle l'odeur de l'essence d'amandes amères, et qui donne à l'eau un aspect laiteux.

Comme les deux bases sont encore loin d'être pures après cette première distillation, on les sature de nouveau par l'acide hydrochlorique, puis on y ajoute de l'éther, qui retient les huiles non alcalines, tandis que les sels alcaloïdes restent dans la couche aqueuse qui surnage l'éther. Cette dernière est traitée par la potasse, qui élimine les deux bases; celles-ci sont séparées par une nouvelle distillation; elles nagent à la surface du produit distillé.

Comme le kyanol bout bien avant le leukol, on met cette pro-

priété à profit pour la séparation des deux bases : on s'arrête dans la séparation dès que le produit distillé ne se colore plus en violet par le chlorure de chaux ; cette réaction très-sensible n'appartient qu'au kyanol, on retire ainsi dans le premier produit près des quatre cinquièmes de l'huile.

Cette première partie doit enfin être redistillée dans un courant d'hydrogène sec après avoir séjourné quelque temps avec son poids d'hydrate de potasse. Dans cette dernière rectification, le kyanol se trouve pur si on le retire du tiers intermédiaire ; le premier tiers distillé contient un peu d'eau et d'ammoniaque, le dernier tiers est coloré.

On remarque également que dans l'huile brute le dernier produit est très-riche en leukol, et même ne contient pas de kyanol.

La formule du kyanol donne $C^{12}H^7Az$; cette composition est celle de la cristalline découverte par M. Unverdorben, de l'aniline retirée de l'indigo par M. Fritzsche, et de la benzidame produite par M. Zinin en décomposant la nitrobenzide par l'hydrogène sulfuré. Tous ces produits, d'origines très-diverses, constituent en effet un seul et même produit.

D'après une expérience très-remarquable de M. Laurent, le kyanol lui-même serait un produit dérivé de l'acide carbolique, qu'il a désigné sous le nom d'hydrate de phényle. M. Laurent a découvert, en effet, qu'en chauffant le phénol ammoniacal $C^{12}H^6O^2 + AzH^3$ dans un tube scellé à la lampe, on obtenait $C^{12}H^7Az + 2HO$. Ainsi s'expliquerait la présence simultanée de l'hydrate de phényle et du kyanol dans l'huile brute du goudron de houille.

Le kyanol ne s'obtient pur que lorsqu'on le dégage de l'oxalate, après avoir fait cristalliser ce sel à diverses reprises.

C'est alors un produit limpide, très-fluide, huileux, doué d'une odeur vineuse agréable, d'une saveur aromatique et brûlante : il reste liquide à — 20 degrés ; il tache le papier comme une huile, mais la tache disparaît en quelques instants : il bout à + 182°. Il s'enflamme et brûle avec une flamme brillante, en laissant déposer une grande quantité de charbon.

Exposé à l'air, le kyanol incolore devient rapidement jaune brun; aussi doit-on le distiller dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique.

Sa densité est de 1,062 à + 16°.

Il se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'alcool du

bois, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, les huiles grasses et essentielles; il se dissout en petite quantité dans l'eau, et peut de son côté en dissoudre quelque peu, lorsqu'il est pur et retiré de l'oxalate.

Mais le kyanol, purifié seulement par dissolution, dissout près de la moitié de son poids d'eau, et il est également dissous par elle en proportion très-notable. Le kyanol pur est dissous par l'eau en proportion d'autant plus grande que la température est plus élevée; le kyanol impur et odorant, qui se dissout si notablement à froid, se sépare au contraire à chaud. Geiger a remarqué le même phénomène au sujet de la conine. Lorsqu'on ajoute les acides sulfurique ou oxalique, goutte à goutte, à une solution aqueuse de kyanol impur, ils produisent le même effet que la chaleur, et séparent la base sous forme d'huile.

Un lapin, dans la gorge duquel on avait injecté un demi-gramme de kyanol dissous dans trois parties d'eau, fut saisi de spasmes violents, auxquels succédèrent, après quelques minutes, une respiration lente et difficile, et enfin une paralysie totale.

Le chlorure de chaux produit avec le kyanol une belle coloration violette caractéristique; cette coloration est fugace; elle appartient également aux sels.

La dissolution aqueuse est sans action sur le curcuma et le papier de tournesol rougi. Une baguette trempée dans l'acide hydrochlorique s'entoure d'un nuage blanc lorsqu'on la tient au-dessus du kyanol.

Cette base dissout le soufre à chaud en proportion très-notable; il cristallise par le refroidissement. Le phosphore y est aussi soluble, ainsi que le camphre et la colophane; elle coagule l'albumine.

Elle ne conduit pas l'électricité; son indice de réfraction, obtenu par la mesure de la plus petite déviation, est de $1^0,577$.

L'acide chromique produit dans la solution de kyanol un précipité coloré en vert bleu ou noir, suivant la concentration de la liqueur.

Le kyanol précipite le peroxyde et le protoxyde de fer de leurs sels, ainsi que l'alumine et l'oxyde de zinc de leurs sulfates; il forme dans le sulfate de cuivre un précipité cristallin vert clair, dont l'analyse n'a pas été faite. Il forme des sels doubles avec les chlorures de mercure, de platine, de palladium et d'or.

Le sel double de mercure est blanc, les autres sont colorés en jaune plus ou moins foncé.

Le kyanol ne précipite pas les sels suivants : nitrates d'argent, de

nickel, de cobalt, de protoxyde de mercure, sulfate de magnésie, chlorure de baryum et de calcium, sels d'oxyde de chrome, cyanure, ferrocyanure et sulfocyanure de potassium.

Le kyanol forme de très-beaux sels, parfaitement définis, dans lesquels s'observe très-bien la loi de double échange.

Sa capacité de saturation est très-grande; elle s'exprime par 1174,6; c'est, après la nicotine, la base organique dont l'équivalent est le plus léger; celui de la nicotine est 1035,4.

Ses sels sont incolores, mais ils prennent très-promptement une teinte rose.

M. Hofmann a déterminé exactement la composition de plusieurs sels.

Le sulfate se représente par $C^{12}H^7Az, HO+SO^3$. C'est un sel très-soluble dans l'eau, où il s'altère rapidement; assez soluble dans l'alcool étendu, moins soluble dans l'alcool absolu, et insoluble dans l'éther.

L'oxalate a pour formule $C^{12}H^7Az, HO+C^2O^3$. Il offre les mêmes tendances de solubilité que le sulfate. Le nitrate donne des eaux mères très-colorées en rouge.

Le chlorure de kyanol est volatil en totalité, également soluble dans l'alcool et dans l'eau; il se présente le plus ordinairement sous forme de liquide pesant et gluant; cependant il peut cristalliser.

Sa formule est $C^{12}H^7Az+HCl$.

Le chlorure double de platine et de kyanol est insoluble; il se représente par $PtCl^2+C^{12}H^7Az, HCl$.

Le chlorure de mercure et de kyanol renferme :

$$3HgCl+C^{12}H^7Az.$$

Ce sel est sous forme poisseuse lorsqu'on le prépare à l'aide d'une solution aqueuse de kyanol et de sublimé; mais dans une solution alcoolique il se précipite sous forme de poudre blanche, qui devient cristalline plus tard.

Ce composé est très-soluble à chaud dans l'acide hydrochlorique, d'où il se dépose, par le refroidissement, en beaux cristaux qui peut-être contiennent de l'acide en combinaison.

L'hydrochlorate de kyanol possède une grande tendance à former des chlorures doubles; plusieurs de ces sels cristallisent très-bien.

Les produits d'oxydation fournis par le kyanol sont très-remarquables; ils rentrent tous dans les composés dérivés du phényle, et

servent à marquer la place du kyanol, dont l'expérience de M. Laurent a fixé très-nettement la nature chimique.

L'oxydation se produit avec une grande facilité au contact seul de l'air, et dans toutes ces actions on remarque une production de substance bleue.

Le composé bleu, qui paraît la base de ces colorations, s'obtient très-facilement en une bouillie bleue lorsqu'on verse quelques gouttes d'acide chloreux (ClO^3) dans une solution acide d'hydrochlorate de kyanol.

Lorsqu'on ajoute de l'acide hydrochlorique concentré à une solution alcoolique de kyanol, et qu'on jette dans le mélange du chlorate de potasse en petits cristaux, on obtient la chloranile de M. Erdmann $C^6Cl^2O^2$.

Un courant de chlore gazeux dirigé dans du kyanol sec donne lieu à un dégagement d'acide hydrochlorique, et produit en même temps une masse résinoïde qui, à la distillation, fournit l'acide chlorindoptique de M. Erdmann (acide chlorophénésique de M. Laurent) $C^{12}H^3Cl^3O^2$.

Le brome fournit un composé déjà décrit par M. Fritzsche $C^{12}H^4Br^3Az$; trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par trois équivalents de brome.

L'iode se dissout et donne ensuite naissance à un produit blanc, qui consiste en hydriodate de kyanol.

L'acide nitrique produit de l'acide nitropicrique $C^{12}H^3O^2, 3AzO^4$.

La vapeur de kyanol produit, avec le potassium, des combinaisons prussiques ; le potassium projeté dans le kyanol liquide dégage de l'hydrogène, et forme une bouillie violette non examinée.

Leukol. — Cette base distille à la fin de la rectification dont les quatre premiers cinquièmes ont fourni le kyanol.

C'est une huile d'une odeur désagréable, rappelant celle de l'essence d'amandes amères ; sa saveur est brûlante ; sa densité est de 1,081 à $+10^0$; elle distille à $+239^0$, brûle avec une flamme fuligineuse et se résinifie au contact de l'air. Elle laisse dans sa distillation un résidu jaune, indice de sa décomposition partielle.

Les sels cristallisent moins bien que ceux de kyanol ; ils ne se colorent point par le chlorure de chaux ; le sulfate de cuivre donne un précipité bleu.

L'acide chromique la résinifie; elle ne produit pas d'acide prussique et n'est point altérée par l'acide chloreux, de la même façon que le kyanol.

Sa composition se représente par $C^{18}H^8Az$.

Le nitrate est le sel qui cristallise le mieux.

Le chlorure double de platine et de leukol se représente par $C^{18}H^8Az, HCl + PtCl^2$.

Le chlorure de mercure et de leukol s'exprime par $C^{18}H^8Az + 2ClHg$ (1).

Le leukol ne donne aucun produit de décomposition qui puisse s'isoler nettement et s'étudier ensuite avec facilité. Il résiste à une haute température et peut être distillé au rouge sur de la chaux vive sans se décomposer.

283. — Des produits de réaction du sulfure d'ammonium sur quelques corps organiques; par M. Zinin (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXIII, p. 29).

Lorsqu'on traite une dissolution alcoolique ammoniacale de nitronaphtalèse par l'hydrogène sulfuré, on obtient une liqueur qui, par l'ébullition, laisse déposer du soufre et donne, par le refroidissement, des cristaux aciculaires jaunes, d'un éclat métallique. Ces cristaux sont une nouvelle base organique à laquelle M. Zinin propose de donner le nom de *séminaphtalidam*. Cette base est très-peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle fond à 160 degrés. Traitée par l'acide sulfurique concentré, elle donne une liqueur d'un rouge violet foncé; elle forme des composés cristallins avec l'acide phosphorique et l'acide chlorhydrique. Cette nouvelle base organique est représentée par la formule : $C^{10}H^5Az$.

Les sels analysés par l'auteur ont pour formules : $C^{10}H^6AzO, SO^3$ et $C^{10}H^5Az, HCl$.

M. Zinin a obtenu une base analogue, qu'il appelle *sémibenzidam*, en soumettant à la distillation un mélange alcoolique de binitrobenzide et de sulfure d'ammonium. Il se sépare une grande quantité de soufre, et dans le liquide distillé se forme, par le refroidissement, des cristaux jaunâtres de sémibenzidam solubles dans l'alcool et dans l'éther, que l'on purifie par des cristallisations répétées. L'auteur n'en a pas fait une analyse exacte. Le benzile, traité de la même manière, a fourni un produit cristallin insoluble dans l'eau, doué d'une odeur d'amandes amères, et qui a pour formule $C^{14}H^6O$.

(1) Il est intéressant de voir le kaynol et le leukol se combiner ainsi, directement avec le bichlorure de mercure.

En faisant agir deux parties d'acide sulfurique concentré sur une partie de chloronaphtalase dans un bain d'huile à 140 degrés, M. Zinin a obtenu un corps blanc d'un aspect butyreux, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ce corps, qu'il propose d'appeler acide *chloronaphtalasohyposulfurique* a pour formule $C^{20}H^{6}Cl, S^{2}O^{5}$. Les composés salins, analysés par M. Zinin, sont : $C^{20}H^{6}Cl, S^{2}O^{5} + KO$ et $C^{20}H^{6}Cl, S^{2}O^{5} + BaO$.

Le chloronaphtalèse, traité par l'acide sulfurique, donne également un corps acide, d'un aspect butyreux, que M. Zinin appelle acide *chloronaphtalèsohyposulfurique*. Cet acide forme avec la baryte un sel cristallin d'un blanc d'argent $C^{20}H^{5}Cl^{2}S^{2}O^{5} + BaO$.

284. — Sur la reproduction de l'aniline; par MM. Hofmann et Laurent (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 278). — **Note sur la constitution de l'aniline;** par M. Laurent (*Revue scientifique*, t. XVIII, p. 280).

MM. Hofmann et Laurent ont vainement tenté d'obtenir de l'aniline en faisant réagir le gaz ammoniac sur l'acide phénique; mais, en chauffant de +200 à +300 degrés l'acide phénique saturé de gaz ammoniac dans un tube de verre fermé à la lampe, on obtient de l'aniline. La proportion de cette base n'est un peu notable qu'autant que l'application de la chaleur dure plusieurs jours.

La réaction s'explique par la formule suivante :

$$\underset{\text{Acide phénique}}{C^{12}H^{6}O^{2} + AzH^{3}} = \underset{\text{Aniline.}}{C^{12}H^{7}Az} + 2HO$$

M. Laurent rappelle que l'aniline s'obtient : 1° en faisant réagir l'hydrogène sulfuré sur la nitrobenzide.

$$C^{12}H^{5}, AzO^{4} + S^{2}H^{2} = C^{12}H^{7}Az + 2SO^{2}.$$

2° Par la décomposition de l'acide anthranilique, qui représente de l'acide carbonique et de l'aniline en combinaison intime.

$$C^{14}H^{7}AzO^{4} = C^{12}H^{7}Az + 2CO^{2}$$

Acide anthranilique — Aniline.

M. Laurent, qui rattache l'acide anthranilique à la série ben-

zoïque (1), considère l'aniline comme un amide de benzène, et pense, avec M. Hofmann, qu'elle doit être représentée par :

$$C^{12}H^5,\ AzH^2.$$

285. — Action de quelques bases organiques sur la lumière polarisée; par M. Aug. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 925).

Les recherches entreprises à l'aide de l'appareil de polarisation de M. Biot ont appris qu'il n'existait jusqu'ici aucune substance artificielle douée du pouvoir rotatoire.

Il devenait intéressant de savoir si quelques alcalis organiques artificiels, d'une analogie de composition incontestable avec les alcalis d'origine naturelle, seraient aussi sans action sur la lumière polarisée.

M. Laurent a exécuté cette recherche avec les appareils mêmes de M. Biot, sur deux bases qu'il a nouvellement découvertes, la lophine et l'amarine; l'aniline a été soumise au même examen.

Les deux bases de M. Laurent n'ont imprimé aucune déviation appréciable au plan de polarisation. Comme les bases ne sont solubles dans aucun dissolvant, il a été nécessaire de recourir à leur hydrochlorate; le sel de lophine a même dû être tenu en dissolution à une température de + 60 degrés.

L'aniline et l'acide phénique, d'où cette base peut dériver, sont également restés sans aucun effet sur la lumière polarisée.

Mais il n'en a pas été de même de la nicotine; la nicotine pure a dévié le plan de polarisation vers la gauche, son hydrochlorate l'a également dévié, mais vers la droite.

(1) L'acide benzoïque a pour formule : $C^{14}H^5O^3$, HO; en supposant qu'on y remplace un équivalent d'hydrogène par : AzH^2, on arrive à $C^{14}H^7AzO^4$=acide anthranilique. L'aniline serait alors à l'acide anthranilique comme la benzine à l'acide benzoïque.

Il paraît plus conforme aux réactions de l'ammoniaque de classer l'acide anthranilique à côté de l'acide salicylique, d'où il dérive par l'union intime d'un équivalent d'ammoniaque, avec élimination de 2 équivalents d'eau :

$$\underset{\text{Ac. salicylique.}}{C^{14}H^6O^6} + AzH^3 = \underset{\text{Acide anthranilique.}}{C^{14}H^7AzO^4} + 2HO$$

Ce rapprochement se trouve confirmé par les recherches de M. Cahours, sur la série salicylique.

Il est difficile, on le sait, de trouver deux combinaisons qui offrent plus d'analogie que l'aniline et la nicotine; la composition, le poids atomique et le rôle chimique se trouvent dans un rapport caractéristique.

L'aniline s'exprime par $C^{12}H^{7}Az$,
La nicotine par. . . . $C^{10}H^{7}Az$.

286. — Sur un nouvel alcali organique, l'amarine; par M. Aug. Laurent (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 353).

En faisant réagir l'ammoniaque sur l'oxyde de benzène, M. Laurent a obtenu un alcali nouveau qu'il appelle *amarine;* le procédé qu'il emploie est semblable à celui que M. Hofmann et lui ont déjà mis en usage pour obtenir l'aniline.

La composition de l'oxyde de benzène et celle de l'amarine sont dans le rapport le plus simple :

$$\underset{\text{Oxyde de benzène.}}{C^{42}H^{18}O^{6}} + 2AzH^{3} = \underset{\text{Amarine.}}{C^{42}H^{18}Az^{2}} + 6HO$$

L'amarine est incolore, cristallisée en aiguilles à six pans, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et volatile sans décomposition.

L'hydrochlorate d'amarine se représente par $C^{42}H^{18}Az^{2}$, HCl.

La combinaison de l'hydrochlorate avec le bichlorure de platine a pour formule : $C^{42}H^{18}Az^{2}$, $HCl + PtCl^{2}$.

M. Laurent fait remarquer qu'il a obtenu trois corps isomères avec l'essence d'amandes amères et l'ammoniaque; il s'est fait dans ces trois corps une substitution équivalente, et néanmoins ils diffèrent par des propriétés essentielles. Comme on ne peut admettre que deux ou trois corps soient isomères sans posséder un arrangement différent dans leurs molécules, il s'ensuit, dit M. Laurent, qu'un type peut être détruit, même à la suite d'une substitution équivalente (1).

(1) Les trois composés isomères obtenus par M. Laurent, sont :
1° L'hydrobenzamide $C^{14}H^{6}$, N^{2};
2° La benzhydramide $C^{14}H^{6}$,N^{2} ;
3° L'amarine 3($C^{14}H^{6}$, N^{2}).
Pour établir la substitution équivalente de l'oxygène par l'azote, M. Laurent

Le raisonnement de M. Laurent suppose que *type* et *arrangement de molécules* sont deux termes synonymes ; mais il n'en est pas ainsi. Ces deux expressions sont loin de se rattacher à des faits chimiques rigoureusement et invariablement définis.

287. — De l'oxydation de quelques alcalis organiques; par M. E. Marchand (*Journal de chim. médicale*, 2e série, t. X, p. 362).

M. E. Marchand fait bouillir une dissolution du sulfate alcaloïde avec du peroxyde de plomb ; il fait tomber dans la liqueur, goutte à goutte, de l'acide sulfurique étendu d'eau, jusqu'à ce que cette liqueur filtrée ne se trouble plus par l'ammoniaque, la potasse caustique ou les carbonates alcalins.

On sature ensuite par la litharge, on évapore jusqu'à siccité et l'on reprend le résidu par l'eau distillée ; la dissolution est alors traitée par l'hydrogène sulfuré, et l'on arrive enfin à des liqueurs colorées, variables avec chaque alcali organique.

M. E. Marchand obtient ainsi des substances qu'il désigne sous le nom de cinchonétine, quinétine, narcotéine, etc. ; mais aucun de ces produits n'a été soumis à l'analyse, et n'a même été suffisamment caractérisé. Il faut ajouter cependant que la réaction mise en usage par M. E. Marchand paraît devoir conduire à des découvertes intéressantes. C'est une réaction analogue qui a conduit MM. Wœhler et Liebig à la découverte de l'acide opianique ; et l'on sait quel parti le premier de ces chimistes a su tirer de l'étude du nouvel acide.

288. — Sur les phénomènes de coloration que présentent les alcalis végétaux au contact des corps oxydants; par M. Lefort (*Revue scientifique*, t. XVI, p. 355).

Dans cette note, M. Lefort s'est appliqué à démontrer que la brucine n'est pas le seul alcali végétal qui se colore en rouge par l'acide nitrique faible, additionné d'une grande quantité d'acide sulfurique concentré. La morphine et ses sels, la narcotine et la strychnine impure sont dans le même cas.

Si, au lieu d'acide nitrique, on se sert de sels qui cèdent facilement leur oxygène et qu'on ajoute ensuite l'acide sulfurique, on ob-

fait usage, dans les trois formules indiquées ci-dessus, du tiers de l'équivalent de l'azote, proposé par MM. Millon et Bineau pour mettre les azotures en rapport avec les oxydes, chlorures, sulfures, etc.

tient encore une coloration rouge plus ou moins intense avec la morphine, la narcotine, la brucine et la strychnine.

M. Lefort a reconnu, pour la strychnine en particulier, que la coloration violette qu'elle fournit au contact du bioxyde de plomb et des acides nitrique ou sulfurique, se reproduit par le mélange de la strychnine au sulfate rouge de manganèse. La même coloration s'obtient encore à l'aide des acides iodique, chlorique et chromique, que l'on sépare de leurs sels à l'aide de l'acide sulfurique, en même temps qu'ils sont en présence de la strychnine. Enfin, un grand nombre d'acides très-oxydants décolorent le sulfate d'indigo aussi promptement que l'acide nitrique. Il en résulte que les alcalis végétaux ne peuvent pas plus servir à caractériser l'acide nitrique que ce dernier à distinguer les alcalis entre eux.

289. — Recherches sur le quinon; par M. Woehler (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 148).

M. Woskresensky avait, le premier, obtenu le quinon en soumettant à la distillation un mélange d'acide quinique, d'oxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Il avait donné à ce corps la formule $C^{12}H^4O^4$. M. Wœhler trouva que, dans cette formule, la quantité de carbone est trop petite et proposa la formule $C^{25}H^8O^8$.

En faisant arriver dans une dissolution de quinon, un courant de gaz tellurhydrique ou d'acide iodhydrique, M. Wœhler a obtenu un corps particulier auquel il donne le nom *d'hydroquinon incolore*. Ce corps s'obtient également par la distillation sèche de l'acide quinique, mais mélangé d'acide benzoïque, d'acide carbolique, d'acide salicyleux, de benzol et d'une matière grasse. Le meilleur moyen de l'obtenir consiste à diriger un courant de gaz sulfureux dans une solution de quinon sursaturée à chaud. Par une évaporation douce de la liqueur, l'hydroquinon se sépare sous forme de beaux cristaux prismatiques, incolores. Ce produit, inodore, doué d'une saveur douceâtre, est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, plus à chaud qu'à froid. Il peut être sublimé en paillettes brillantes comme l'acide benzoïque. Chauffé au-dessous de son point de sublimation, il se décompose en partie en quinon et en *hydroquinon vert*.

L'hydroquinon incolore, représenté par $C^{25}H^{12}O^8$, peut être considéré comme du quinon $+ 4$ équivalents d'hydrogène. *L'hydroquinon vert* se forme lorsqu'on enlève de l'hydrogène à l'hydroqui-

non incolore ou lorsqu'on ajoute de l'hydrogène au quinon. Le mode de formation le plus remarquable de l'hydroquinon vert s'effectue par l'action réciproque du quinon sur l'hydroquinon incolore. Lorsqu'on mélange les dissolutions de ces corps, il se forme instantanément de beaux cristaux d'hydroquinon vert. Ce produit est un des plus beaux de la chimie organique. Les longues lamelles cristallines de l'hydroquinon vert ne peuvent être comparées qu'au reflet miroitant des élytres vertes de certains coléoptères ou aux plumes du colibri. L'hydroquinon vert est très-peu soluble dans l'eau à froid ; il se dissout en grande quantité dans l'eau chaude, qu'il colore en rouge foncé. Il se décompose complétement par l ébullition en quinon, en hydroquinon incolore et en d'autres produits secondaires. Les solutions alcooliques et éthérées sont colorées en jaune ; par l'évaporation de la liqueur, l'hydroquinon se sépare avec la couleur verte métallique qui le caractérise. La solution ammoniacale est d'un vert foncé qui passe rapidement au rouge foncé au contact de l'air. Par l'évaporation, on obtient un résidu brun, amorphe. L'acide sulfureux dissout facilement l'hydroquinon vert, en le transformant en hydroquinon incolore.

L'hydroquinon vert est représenté par la formule $C^{25}H^{10}O^{8}$, c'est le quinon + 2 équivalents d'hydrogène. On peut aussi le considérer comme une combinaison de quinon avec l'hydroquinon incolore :

$$C^{50}H^{20}O^{16}.$$

En traitant le quinon par l'acide chlorhydrique, et en évaporant la liqueur à une douce chaleur, il se produit une matière incolore, cristalline, c'est *le chlorure d'hydroquinon.* Il est soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Le chloride de fer le colore en rouge et l'ammoniaque caustique en bleu foncé, qui passe rapidement au vert, au jaune et enfin au rouge brun.

Sa formule est :

$$C^{25}H^{10}O^{8}Cl^{2}.$$

M. Wœhler n'a pas pu obtenir une combinaison analogue avec l'iode.

En faisant arriver un couraut d'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse et saturée de quinon, il se forme un précipité brun, floconneux, qui doit être promptement séparé, lavé et desséché. Ce produit, brun, pulvérulent, amorphe, soluble dans l'alcool, qu'il co-

lore en jaune rougeâtre, a pour composition $C^{25}H^{11}O^7S^4$, c'est le *sulfure brun d'hydroquinon.*

On explique facilement sa formation, en admettant que 4 équivalents d'hydrogène sulfuré s'unissent à un équivalent de quinon, avec élimination d'un équivalent d'eau.

Le *sulfure jaune d'hydroquinon* se produit lorsqu'on fait agir le gaz sulfureux sur le sulfure brun en suspension dans l'eau, chauffée à 60 degrés ; c'est une matière pulvérulente, jaune, amorphe, fusible à 100 degrés. Sa solution aqueuse, mélangée avec une solution de quinon, donne naissance au sulfure brun d'hydroquinon. Sa composition est $C^{25}H^{12}O^7S^5$. Ce sulfure peut donc être considéré comme une combinaison de 4 équivalents d'hydrogène sulfuré avec le quinon dans lequel 1 équivalent d'oxygène est remplacé par 1 équivalent de soufre.

$$(C^{25}H^8O^7S + 4HS.)$$

En faisant arriver un courant de chlore dans une solution de sulfure jaune d'hydroquinon, il se produit, en arrêtant l'opération à temps, un précipité brun, floconneux, soluble dans l'alcool et incristallisable ; c'est le *chlorure brun de sulfoquinon.* En continuant à faire arriver le chlore en excès, le chlorure brun se change en *chlorure orange.*

En réunissant tous les composés si remarquables que l'habile chimiste de Gœttingue a obtenus avec le quinon, on a :

$C^{25}H^8O^8$, quinon.
$C^{25}H^{10}O^8$, hydroquinon vert.
$C^{25}H^{12}O^8$, hydroquinon incolore.
$C^{25}H^{10}O^8Cl^2$, chlorure d'hydroquinon.
$C^{25}H^2O^8Cl^6$, chlorure de quinon (1).
$C^{25}H^{11}O^7S^4$, sulfure brun d'hydroquinon.
$C^{25}H^{12}O^7S^5$, sulfure jaune d'hydroquinon.
$C^{25}H^8O^8S^4Cl$, chlorure brun de sulfoquinon.
$C^{25}H^6O^8S^4Cl$, chlorure orange de sulfoquinon.

M. Wœhler pense que le quinon et les deux hydroquinons sont les oxydes de trois radicaux différents : quinon, $C^{25}H^8 + 8O$; hydroquinon vert, $C^{25}H^{10} + 8O$; hydroquinon incolore, $C^{25}H^{12} + 8O$.

(1) Ce composé a été découvert par M. Woskresenski.

N. B. M. Fritzsche a fait remarquer, le premier (Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg, mois de mai), que le chlorure de quinon $C^{24}H^2Cl^6O^8$ était dans un rapport de constitution très-simple avec le choranil $C^{24}Cl^8O^8$; les 2 équivalents d'hydrogène du chlorure de quinon se trouveraient remplacés par 2 équivalents de chlore. Toute la série du quinon se rattacherait ainsi à la série de la benzine. Ces rapports supposent, pour le quinon et ses dérivés, une formule différente de celle qui a été adoptée par M. Wœhler.

M. Wœhler représente le *quinon* par $C^{25}H^8O^8$, tandis que M. Fritzsche admet, avec M. Woskresenski, la formule $C^{24}H^8O^8$.

290. — Sur la narcotine et ses produits de décomposition ; par M. Woehler (*Journal für prakt. Chemie,* t. XXXI, p. 420).

Exposée en présence d'un acide à une action oxygénante, la narcotine donne un acide non azoté, une base organique et de l'acide carbonique. Cette décomposition s'effectue le mieux lorsqu'on chauffe une solution de narcotine dans l'acide sulfurique étendu et en excès, avec du peroxyde de manganèse bien pulvérisé, et que l'on continue l'application de la chaleur, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique. Le nouvel acide a reçu le nom d'*acide opianique*, et la nouvelle base, le nom de *cotarnine.*

Acide opianique. — Cet acide, découvert en 1842 par MM. Wœhler et Liebig, se dépose, après le refroidissement du mélange, sous forme d'une matière jaune cristalline ; en le traitant par l'hypochlorite de soude, on l'obtient parfaitement incolore. L'acide opianique cristallise en prismes arborescents ; il a une saveur amère ; il est beaucoup moins soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude. Il fond à + 140 degrés sans perdre d'eau ; il n'est pas volatil ; il brûle avec une flamme qui répand une odeur aromatique rappelant celle de la narcotine.

Cet acide éprouve, sous l'influence de la chaleur, un changement très-remarquable. Après sa fusion il reste pendant plusieurs heures mou, translucide comme la térébenthine ; puis il commence peu à peu à devenir lactescent à sa surface et à durcir. Ce changement s'opère si lentement que, comme pour l'acide arsénieux, on trouve des morceaux d'acide qui, même au bout de huit jours, offrent, au centre, un noyau encore transparent. Dans cet état, l'acide opianique est devenu insoluble dans l'eau, dans l'alcool, et même dans les

alcalis étendus. Traité par l'eau pendant qu'il est encore translucide et amorphe, il devient d'un blanc de lait; bouilli avec l'eau, il se convertit en une matière terreuse, blanche, très-peu soluble, et qui, par le refroidissement, se sépare sous forme de flocons blancs, amorphes. L'analyse démontre que l'acide insoluble et fondu a la même composition quantitative que l'acide cristallisé.

De l'analyse des opianates d'argent et de plomb résulte, pour l'acide opianique, la formule $C^{20}H^8O^9 + HO$. L'eau est remplacée, dans les sels, par 1 équivalent de base. Le poids atomique de l'acide anhydre = 2502,23.

L'acide opianique forme, avec la baryte, l'oxyde de plomb et l'oxyde d'argent, des sels solubles dans l'eau et bien cristallisables. Leur eau de cristallisation est chassée par la chaleur.

Éther opianique = $C^4H^5O + C^{20}H^8O^9$. — Cet éther s'obtient facilement en faisant réagir le gaz hydrochlorique sur une solution alcoolique d'acide opianique. Par l'évaporation de la solution concentrée, il cristallise en prismes minces, incolores, réunis en faisceaux. L'éther opianique est inodore et presque sans saveur; il est insoluble dans l'eau froide; chauffé dans l'eau, il fond, à près de + 100 degrés, en un liquide transparent, pesant, qui, par le refroidissement, se contracte en une masse blanche rayonnée. Il est volatil; chauffé longtemps au contact de l'eau, il se dissout peu à peu en se transformant en alcool et en acide opianique. Cette décomposition s'effectue promptement avec la potasse caustique.

L'*opiammon* est un produit de transformation de l'opianate d'ammoniaque. Il prend naissance déjà pendant l'évaporation de ce sel. La transformation est complète lorsqu'on chauffe le résidu avec précaution, un peu au delà de + 100 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque. L'opiammon se présente sous forme d'une poudre cristalline d'un jaune citron, complétement insoluble dans l'eau. Chauffé avec de l'eau jusqu'à + 150 degrés, il se dissout, et par le refroidissement, l'acide opianique cristallise dans une solution d'opianate d'ammoniaque. Soumis à la distillation, l'opiammon fond, et se dépose le long des parois du vase sans se volatiliser. Il est inaltérable à chaud dans les acides étendus. La formule empirique de l'opiammon peut être représentée par $C^{40}H^{17}O^{16}Az$. Ce corps résulte donc de ce que 4 équivalents d'eau et 1 équivalent d'ammoniaque sont enlevés à 2 équivalents d'opianate d'ammoniaque.

Acide xanthopenique. — C'est un acide azoté provenant de la réaction des alcalis sur l'opiammon. Il est caractérisé par la couleur jaune de ses sels. Une solution de potasse caustique est d'abord sans action sur l'opiammon ; mais bientôt celui-ci se dissout en prenant une couleur jaune et en dégageant de l'ammoniaque. En chauffant jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'ammoniaque, on obtient une solution jaune de xanthopenate et d'opianate de potasse. L'acide chlorhydrique précipite l'acide xanthopenique sous forme de flocons jaunes qui doivent être séparés avant que l'acide opianique cristallise dans la liqueur. Par cette action de la potasse, l'opiammon ne perd que les trois quarts de son azote.

L'acide xanthopenique est une poudre jaune cristalline, fusible et soluble dans les alcalis. Ses dissolutions sont d'un jaune d'urane. Chauffé avec un mélange de chaux et de soude, il dégage de l'ammoniaque. Son analyse n'a point été faite.

Acide opianosulfureux. — Ce composé s'obtient par la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide opianique. Ce dernier acide se dissout en grande quantité dans une solution chaude d'acide sulfureux sans cristalliser par le refroidissement. Cette dissolution a une saveur amère particulière, avec un arrière-goût douceâtre qui persiste longtemps. Les carbonates de plomb et de baryte se dissolvent dans la liqueur, et forment ainsi des sels bien cristallisés d'un éclat remarquable. L'acide opianosulfureux réduit l'acide sélénieux et les sels d'or.

Lorsqu'on évapore à une chaleur modérée une solution d'acide opianique dans l'acide sulfureux, on obtient le nouveau composé sous forme d'une matière transparente, cristalline. L'acide opianosulfureux est complétement inodore ; mis dans l'eau il devient lactescent. et répand une forte odeur d'acide sulfureux. La substance blanche qui se sépare est de l'acide opianique inaltéré. Cette décomposition n'est cependant que partielle.

Il résulte des analyses des sels de baryte et de plomb que l'acide opianosulfureux a pour formule : $C^{20}H^6O^7 + 2SO^2 + HO$, l'eau est remplacée par les bases.

Acide sulfopianique — Cet acide provient de la réaction de l'hydrogène sulfuré sur une solution aqueuse d'acide opianique, à une température de $+ 70$ degrés. La liqueur devient laiteuse, et la matière qui se dépose est l'acide sulfopianique. La transformation de l'acide opianique n'est complète qu'après plusieurs jours de ré-

action du gaz hydrogène sulfuré. Lorsqu'on chauffe la liqueur jusqu'à l'ébullition, le précipité jaune qui s'est formé se fond en un liquide huileux pesant, de couleur pâle, qui se solidifie par le refroidissement. Dans cet état, l'acide sulfopianique constitue une masse amorphe d'un jaune de soufre. Au-dessous de + 100 degrés, cette masse s'amollit; à + 100 degrés, elle devient liquide. A une température plus élevée elle se décompose en répandant une vapeur épaisse, jaune, qui se condense en petits cristaux aciculaires, solubles dans l'alcool. Elle brûle avec flamme et répand une odeur d'acide sulfureux.

L'acide sulfopianique fondu a perdu la faculté de cristalliser, même par l'évaporation spontanée de l'alcool dans lequel il a été dissous. Il se dépose sous forme d'une matière amorphe. Si, au contraire, en dissolvant ce corps on a soin de ne pas élever la température de manière à le faire fondre, on l'obtient cristallisé en petits prismes transparents d'un jaune pâle. L'acide sulfopianique, à son point de fusion, éprouve le même changement que l'acide opianique : il se dissout dans les alcalis; les solutions sont précipitées par les acides sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Au bout de quelque temps elles renferment des sulfures alcalins. Avec les sels de plomb et les sels d'argent, elles donnent des précipités d'un jaune foncé, qui, par la chaleur de l'ébullition, se convertissent en sulfures noirs.

L'acide sulfopianique a pour formule : $C^{20}H^{8}O^{7}S^{2} + HO$. Il peut donc être considéré comme de l'acide opianique aqueux, dans lequel 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

L'existence et la composition de ces divers produits de décomposition répandent quelque lumière sur la nature de l'acide opianique. Par l'action de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré, il se sépare 2 équivalents d'eau qui sont remplacés par une quantité équivalente d'acide sulfureux et d'hydrogène sulfuré. M. Wœhler regarde donc l'acide opianique ($C^{20}H^{6}O^{7}$) comme étant copulé avec 2 équivalents d'eau qui peuvent être remplacés par l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré. L'opiammon appartient à la même série de produits : c'est une copule de 2 équivalents d'acide opianique : $2(C^{20}H^{6}O^{7})$, avec 1 équivalent d'ammoniaque et 2 équivalents d'eau; c'est-à-dire une combinaison de 1 équivalent d'acide opianique copulé avec l'eau, et de 1 équivalent d'acide opianique copulé avec

l'ammoniaque. Les formules suivantes serviront à faire mieux comprendre cette manière de voir :

		Eau remplaçable par une base.
Acide opianique. . . .	=	$HO + (C^{20}H^6O^7 + 2HO)$.
Acide opianosulfureux.	=	$HO + (C^{20}H^6O^7 + 2SO^2)$.
Acide sulfopianique. .	=	$HO + (C^{20}H^6O^7 + 2SH)$.
Opiammon.	=	$(C^{20}H^6O^7 + 2HO) + (C^{20}H^6O^7 + AzH^3)$.

Acide hémipinique. — Cet acide est le résultat d'un degré plus élevé d'oxydation de l'acide opianique. Sa formule est $= C^{10}H^4O^5 + HO$. Ainsi, 1 équivalent d'acide opianique donne par l'absorption de 1 équivalent d'oxygène, 2 équivalents d'acide hémipinique. Cette oxydation s'effectue en chauffant l'acide opianique ou directement la narcotine avec du peroxyde de plomb et de l'acide nitrique étendu. On l'obtient encore par l'action du peroxyde de manganèse sur une solution de narcotine dans de l'acide chlorhydrique en excès.

L'acide hémipinique cristallise en prismes à quatre pans à base rhomboïdale. Les cristaux renferment encore 2 équivalents d'eau qui s'en vont au-dessous de + 100 degrés. Il a une saveur faible, il est beaucoup plus soluble dans l'eau que l'acide opianique. Il fond à + 180 degrés, et se volatilise comme l'acide benzoïque, en lamelles nacrées, Il forme avec l'ammoniaque un sel soluble et cristallisable. Le sel d'argent est blanc et pulvérulent; il a pour formule : $AgO + C^{10}H^4O^5$.

Cotarnine. — C'est la nouvelle base retirée de la narcotine, en même temps que l'acide opianique. Elle se trouve dans la liqueur jaune qui a laissé déposer l'acide opianique; on la précipite par le bichlorure de platine ou de mercure; le précipité est décomposé par l'hydrogène sulfuré, et le chlorure de cotarnine, ainsi obtenu, est à son tour décomposé par la baryte. La cotarnine contient l'azote de la narcotine.

La cotarnine a l'aspect d'une matière jaune, rayonnée, soluble tant dans l'eau que dans l'alcool. Sa solution est d'un jaune intense. Elle a une saveur très-amère et une faible réaction alcaline. Elle fond par la chaleur, et se charbonne en répandant une odeur désagréable. Le chlorure de cotarnine est amorphe; sa dissolution est précipitée par l'acide tannique aussi bien que par le bichlorure de

platine et le bichlorure de mercure. Le sel double de platine est rougeâtre et d'apparence cristalline; le sel double de mercure est d'un jaune pâle et bien cristallisé. Les deux sels sont solubles dans l'eau chaude, qui finit par les altérer.

La formule de la cotarnine paraît être : $C^{26}H^{13}AzO^{5}$.

Acide humopinique. — C'est un produit de décomposition de la narcotine par la chaleur. Fondue et chauffée à + 120 degrés, elle se décompose tout à coup avec effervescence, en gaz ammoniac et en une substance brune, poreuse, qui constitue presque en entier l'acide humopinique. On le purifie en le chauffant avec de l'acide chlorhydrique étendu; il est ensuite dissous dans la potasse caustique et précipité par l'acide chlorhydrique.

L'acide humopinique est une substance brune, amorphe. Il fond par la chaleur et brûle avec une flamme éclairante, en répandant l'odeur de la narcotine brûlée. Il est complétement insoluble dans l'eau et dans les acides étendus. Il se dissout dans l'alcool, auquel il communique une couleur jaune foncée. Avec les alcalis, il forme des solutions d'un jaune de safran, qui donnent, avec les sels de baryte et les sels de plomb, des précipités bruns gélatineux. Maintenu en ébullition dans l'eau, l'acide humopinique devient insoluble dans l'ammoniaque; mais étant alors dissous dans la potasse et dans l'alcool, il donne une substance noirâtre qui paraît n'être autre chose que de l'ulmine.

Les analyses laissent dans le doute s'il faut représenter l'acide humopinique par $C^{48}H^{23}O^{17}$ ou $C^{40}H^{20}O^{14}$. La première formule a pour base la formule que M. Regnault a donnée à la narcotine; et la dernière, celle de M. Liebig, en supposant que l'acide humopinique prend naissance par la séparation de 1 équivalent d'ammoniaque enlevé à la narcotine, et que, traité par la potasse, il perd 2 équivalents d'eau.

L'acide humopinique donne avec les chlorures de platine et de mercure des sels doubles cristallisables.

Acide apophyllénique. — C'est un acide azoté. Il n'a été obtenu qu'une seule fois; c'est probablement un produit de décomposition de la cotarnine. Il cristallise en octaèdres rhomboédriques, et perd déjà au-dessous de 100 degrés son eau de cristallisation en devenant d'un blanc laiteux. Il ne se dissout que difficilement et lentement dans l'eau. Dans une solution chaude saturée, il cristallise sous une autre forme et sans eau de cristallisation. Il a une saveur acerbe

et faiblement acide. Soumis à la chaleur, il fond et se charbonne en dégageant un corps oléagineux, alcalin, et qui, d'après son odeur, paraît être de la quinoléine. Il donne avec l'ammoniaque un sel cristallisable. Il précipite les sels de baryte et de plomb. L'apophyllénate d'argent se sépare au bout de quelques instants, sous forme d'aiguilles blanches groupées en faisceaux. Par la chaleur, il détone comme l'oxalate d'argent.

Action de l'hydrate de potasse sur la narcotine. — La narcotine, chauffée avec une solution de potasse très-concentrée, éprouve un changement remarquable, sans perdre de l'acide carbonique ou de l'azote. Ce changement place la narcotine dans un état électro-négatif, tel qu'elle se combine comme un acide avec les bases ; mais cet état est très-fugitif. Il est probable que ce changement repose sur une élimination des éléments de l'eau, qui, étant absorbés de nouveau, rétablissent la narcotine dans son état primitif. On pourrait appeler la narcotine ainsi modifiée *acide narcotique.*

Le narcotate de potasse se produit lorsqu'on chauffe la narcotine avec une solution très-concentrée de potasse, et que l'on maintient la liqueur pendant quelque temps à l'ébullition en l'agitant souvent. Dans ce cas, la narcotine se fond en un corps pesant, jaune, oléagineux, qui conserve la même forme après le refroidissement et la décantation du liquide. La narcotine est alors devenue très-soluble dans l'eau. Cette solution a une saveur amère; soumise à l'action de la chaleur, elle se trouble et forme, par l'ébullition, un dépôt volumineux cristallisé en aiguilles fines; c'est de la narcotine inaltérée. Mais, pour rétablir ainsi toute la narcotine, il faut employer une ébullition prolongée et une solution très-étendue. La liqueur contient alors la potasse libre et une petite quantité d'une matière colorante jaune, résultant probablement de l'action de l'air. Le narcotate de potasse est également très-soluble dans l'alcool; après l'évaporation, il reste sous forme amorphe. La solution alcoolique se conserve sans altération; traitée par l'eau, cette solution laisse, quelque temps après, déposer la narcotine à l'état cristallisé ; mélangée avec un acide, il s'y forme aussitôt un sel de narcotine ; elle n'est pas précipitée par les sels de baryte et les sels de chaux; elle forme, avec l'acétate de plomb, un précipité d'un jaune pâle très-volumineux et soluble dans l'alcool. La solution alcoolique, décomposée par l'hydrogène sulfuré, donne deux corps cristallisés ; l'un est la narcotine, l'autre se transforme en narcotine dès que l'on

cherche à l'isoler. Le composé plombique contenait près de 38 pour 100 d'oxyde de plomb, ce qui donne pour l'acide narcotique un poids atomique de 2284, c'est-à-dire environ la moitié du poids atomique de la narcotine = 4673. On pourrait donc croire que, par l'action de l'hydrate de potasse, 1 équivalent de narcotine jouant le rôle de base se transforme en 2 équivalents de narcotine jouant le rôle d'acide (acide narcotique). En admettant l'élimination des éléments de 2 équivalents d'eau, on a le poids atomique de l'acide narcotique = 2224, nombre qui s'accorde assez bien avec celui trouvé par l'expérience.

Action du chlore sur la narcotine et l'acide opianique. — M. Wœhler communique encore plusieurs observations qui pourront être utilisées dans l'étude ultérieure des bases végétales; mais comme elles n'ont pas conduit à des résultats précis, nous les passons sous silence.

291. — De la composition de la narcotine et de quelques produits de décomposition de cet alcaloïde; par M. J. Blyth (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 29).

La diversité des formules que les chimistes ont données à la narcotine, a engagé M. Blyth à déterminer l'équivalent de cet alcaloïde combiné avec le perchlorure de platine. Cet équivalent est représenté par le nombre 5339. De là, M. Blyth a déduit pour la narcotine la formule $C^{46}H^{25}AzO^{14}$.

Par la réaction du perchlorure de platine sur la narcotine, M. Blyth a obtenu l'acide opianique, la cotarnine et l'acide hémipinique, produits déjà découverts par M. Wœhler. Ces produits ne se forment que lorsque le sel de platine est employé en excès. Lorsque le sel de platine est en proportion moindre, il se forme, indépendamment de l'acide opianique et de l'acide hémipinique, non plus de la cotarnine, mais une base organique particulière, à laquelle M. Blyth a donné le nom de *narcogénine*. Cette base n'existe que combinée avec le sel de platine, et a pour formule :

$$C^{36}H^{19}AzO^{10}, HCl + PtCl^2.$$

Dès qu'on cherche à l'isoler, elle se décompose en narcotine et en cotarnine. La combinaison de la *narcogénine* avec le sel de platine cristallise en longues aiguilles d'un jaune orange; elle se décompose complétement par l'action de l'ammoniaque à chaud. Les combinaisons correspondantes de la narcotine et de la cotarnine ne sont point altérées par le traitement ammoniacal.

292. — De l'oxydation de la strychnine ; par M. F.-H. ROUSSEAU (*Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 416).

Si l'on mêle à 3 parties de strychnine une partie de chlorate de potasse réduit en poudre, et qu'on fasse une bouillie du tout, en y ajoutant un peu d'eau, on peut faire tomber sur la masse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré, sans qu'il se manifeste une réaction énergique. Mais, en chauffant, ce mélange réagit vivement : on l'étend alors de huit à dix fois son poids d'eau, et l'on maintient l'ébullition pendant quelques minutes. On laisse refroidir ; si la réaction n'a pas été complète, il cristallise du sulfate de strychnine, ou bien il se dépose de la strychnine, selon la quantité d'acide sulfurique ajoutée. On sépare les cristaux par filtration, puis la liqueur filtrée qui se trouve fortement colorée en rouge est évaporée jusqu'à pellicule. Le refroidissement donne alors des cristaux d'un acide nouveau, acide strychninique, qu'on lave très-bien avec l'alcool pour le débarrasser de la matière colorante.

L'acide de M. Rousseau est blanc, cristallisable en prismes aiguillés très-fins. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ; il rougit le tournesol et décompose à froid les carbonates alcalins.

Sa saveur est acide sans amertume.

Il dissout les oxydes de cuivre, de zinc, de fer et de mercure, et forme des sels le plus souvent cristallisables. La chaleur le décompose sans le volatiliser et donne un résidu de charbon.

L'hydrate de bioxyde de cuivre se dissout dans l'acide strychninique et donne un sel vert sous forme de prismes rhomboïdaux.

Le peroxyde de fer donne un sel déliquescent.

Le strychninate de potasse, insoluble dans l'alcool, cristallise dans l'eau sous forme de prismes quadrilatères : sa saveur est fraîche et légèrement piquante.

293. — Analyse d'un poison indien ; par M. PEDRONI (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 153).

Ce poison, employé par les Indiens de la province de Caracas (Amérique du Sud) pour empoisonner leurs armes, était renfermé dans une dent et offrait une consistance d'extrait solide attirant l'humidité de l'air. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau avec un résidu grisâtre, et la solution est fortement colorée en brun foncé.

M. Pedroni a constaté dans ce poison la présence des principes suivants : fécule, ligneux, strychnine formant le sixième de la masse, brucine? fer en forte proportion, sulfate de potasse, chlorure de potassium, chaux et résine.

Deux chats, piqués l'un avec une lame trempée dans la solution aqueuse, l'autre avec une lame trempée dans la solution alcoolique de ce poison, ont succombé en quelques instants.

294. — Sur l'opium d'Algérie; (*Rapport de* M. PAYEN *sur les communications de* MM. HARDY, LIAUTAUD *et* SIMON ; *comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 845).

L'opium récolté en Algérie présente tous les caractères des plus beaux échantillons de Smyrne. Il a fourni à l'analyse 5,02 pour 100 de morphine cristallisée et privée de narcotine par l'éther. Deux opiums de Smyrne, analysés comparativement, ont fourni 3,9 et 4,0 de morphine cristallisée. Un échantillon de l'opium de l'Inde, soumis aux mêmes procédés analytiques, a donné 10,7 de morphine pure.

Dans un travail plus ancien, Pelletier avait retiré 8 à 9 pour 100 d'un opium d'Orient et jusqu'à 10,2 d'un opium français.

Ce rapport contient en outre d'utiles renseignements sur la culture de l'opium.

295. — Note sur la nicotine; par M. MELSENS (*Annales de chimie et de physique*, t. IX, p. 465).

M. Melsens, en étudiant les produits provenant de la condensation de la fumée de tabac, y a reconnu la présence de la nicotine. Il s'est servi d'un appareil analogue à celui que M. Zeise avait appliqué à l'étude des mêmes produits. Le tabac était brûlé dans une grande pipe de porcelaine communiquant avec un appareil de Woolf. Les produits de la combustion étaient appelés dans les flacons à l'aide d'un appareil d'écoulement.

La nicotine, retirée de cette distillation, a été purifiée et analysée par M. Melsens qui croit devoir modifier la formule assignée à cette base par MM. Barral et Ortigosa; il en retranche 1 équivalent d'hydrogène et la représente par : $C^{10}H^7Az$.

M. Melsens remarque que cette formule est très-rapprochée de celle de l'aniline qui renferme $C^{12}H^7Az$; il pense qu'à l'aide d'un moyen d'oxydation, il serait facile d'enlever le carbone qui fait la différence de ces deux bases; il assure avoir retrouvé l'odeur de la

nicotine dans le résidu provenant de l'action de la potasse sur l'aniline. Mais il n'a pas suivi jusqu'au bout cette recherche intéressante.

La présence de la nicotine dans les produits de combustion du tabac explique l'action délétère du liquide âcre et noirâtre qui s'accumule dans les pipes : quelques gouttes de cette liqueur, introduites dans le bec d'un oiseau, suffisent pour lui causer la mort : plusieurs insectes sont aussi très-rapidement asphyxiés dans une atmosphère de fumée de tabac.

296. — Sur les propriétés optiques des alcalis végétaux ; par M. Bouchardat (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 213).

M. Bouchardat a étudié l'action de la lumière polarisée sur les alcalis végétaux.

Il a déterminé le pouvoir rotatoire en se réglant sur la formule établie et adoptée par M. Biot dans ses recherches.

Morphine. — Les observations ont été faites sur les sels en raison du peu de solubilité de la base : les déviations se font toutes vers la gauche.

La morphine en dissolution, concentrée dans l'eau acidulée avec l'acide hydrochlorique, a offert un pouvoir moléculaire rotatoire — 88,04.

La même base en dissolution beaucoup plus étendue dans l'eau acidulée avec l'acide nitrique — 89,79.

L'acide exerce une influence notable sur l'action de la base.

Une solution ammoniacale de morphine donne — 71,466.

Une solution dans la soude — 45,22.

Mais dans ces deux derniers cas la morphine s'altère promptement.

Le sulfate de morphine, en solution dans l'eau, donne — 67,30.

M. Bouchardat conclut d'autres expériences que le pouvoir rotatoire propre à la morphine est de — 88,68.

Les dissolutions acides de la narcotine exercent la déviation à droite : la narcotine pure dévie à gauche. M. Bouchardat admet que la narcotine est modifiée au contact des acides ; il se propose d'étudier ces altérations.

Le piperin n'agit pas sur le plan de polarisation.

La strychnine et ses combinaisons acides dévient toutes vers la gauche : mais la strychnine pure a un pouvoir de rotation qui peut aller à — 178,407, tandis que les combinaisons acides n'ont pas dépassé — 38,16.

La brucine et ses composés dévient à gauche ; mais la brucine seule donnant — 84,125, les solutions acides ne dépassent pas — 18,22.

Une solution fournissant un pouvoir rotatoire moléculaire de — 79,93 tombe par l'addition de l'acide hydrochlorique à — 4 degrés, l'ammoniaque exerce une action inverse de celle des acides.

La quinine et la cinchonine exercent leur pouvoir rotatoire en deux sens opposés. La cinchonine libre et combinée dévie à droite les rayons de lumière polarisée, tandis que la quinine, soit libre, soit combinée, les dévie à gauche avec une intensité du même ordre.

M. Bouchardat espère tirer de cette action différente de la quinine et de la cinchonine un moyen d'établir la pureté des sels de quinine employés en thérapeutique.

297. — Sur les propriétés optiques de la phloridzine, de la salicine et du cnisin; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 298).

M. Bouchardat a déterminé le pouvoir rotatoire moléculaire propre à ces trois substances, en suivant la formule de M. Biot.

La salicine en dissolution dans l'eau possède un pouvoir rotatoire à gauche, qui s'exprime par — 55°,832.

Ce pouvoir est resté le même pendant quarante-huit heures après l'addition de $\frac{1}{100}$ d'acide hydrochlorique ; il n'a pas changé non plus sous l'influence de l'ammoniaque en excès.

La phloridzine, comme la salicine, dévie à gauche la lumière polarisée ; mais son action est plus faible, et son pouvoir moléculaire rotatoire s'exprime par — 39°,098.

Le cnisin, extrait par M. Nativelle du *chardon bénit*, dévie à droite. La déviation primitive, qui est de + 15°, descendit peu à peu à + 12°, par l'addition de $\frac{1}{100}$ d'acide hydrochlorique. En ajoutant un excès de soude à cette liqueur acide, la déviation ne fut plus que de + 6°.

Le pouvoir moléculaire rotatoire du cnisin s'exprime par + 130°,683.

298. — Note sur l'asparagine; par M. Piria (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 575).

M. Piria, ayant reçu de M. Menici une petite quantité de matière cristalline retirée de vesces étiolées, chercha à reproduire la même substance, en semant 5 kilogrammes de graines de la même espèce

dans une chambre fermée, dont le sol était couvert de terre végétale. Les plantes germèrent à l'abri de la lumière, atteignirent une hauteur d'un demi-mètre environ, et furent alors récoltées. Leur jus fut exprimé, coagulé par la chaleur, puis rapproché ; il fournit ainsi une cristallisation abondante, d'où M. Piria put retirer, par des cristallisations successives, une matière pure dont la composition et les propriétés indiquèrent l'asparagine.

Les mêmes recherches, poursuivies dans une autre direction, apprirent bientôt à M. Piria : 1° que les graines des vesces ne renfermaient pas d'asparagine ; 2° que les tiges en renfermaient toujours au contraire, soit que leur développement eût lieu à la lumière, soit qu'il se fît dans l'obscurité ; 3° que l'asparagine n'existait point encore à l'époque de la floraison.

L'asparagine, qui n'est pas douée d'une pureté parfaite, ne tarde pas à s'altérer au sein de la dissolution aqueuse ; au bout de quelques jours, il s'établit dans la liqueur une espèce de fermentation qui entraîne la décomposition totale de l'asparagine. La surface du liquide se couvre de moisissures, et la liqueur exhale l'odeur insupportable des matières purulentes en décomposition. Le même mode d'altération se manifeste lorsqu'on ajoute à une dissolution d'asparagine pure une certaine quantité de jus extrait de la plante. Dans tous les cas, au bout de quelques jours, la totalité de l'asparagine a disparu et se trouve remplacée par du succinate d'ammoniaque. M. Piria fait remarquer que l'asparagine a dû fixer 2 équivalents d'hydrogène pour éprouver une semblable transformation.

299. — Sur la racine de galanga ; par M. Buchholz (*Repertorium für die pharmacie, von Buchner*, t. XXXIII, cahier 1, p. 19).

M. Buchholz a donné, il y a plusieurs années, la première analyse de la racine de galanga, qu'il a trouvée composée de cinq substances différentes. M. Vogel a repris cette analyse, il vient de découvrir dans la racine de galanga deux autres substances, l'amidon et une huile grasse. Il a, en outre, fait l'analyse de l'huile essentielle de galanga qu'il représente par la formule $C^{10}H^9O^9$, identique avec la formule de l'huile de Cajeput.

300. — Sur le limon; par M. Schmidt (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 338).

M. Bernays avait découvert dans les pepins des oranges et des citrons, une substance amère, cristallisable, à laquelle il avait donné le nom de *limonine*. M. Schmidt a repris l'étude de ce corps, qui est peu soluble dans l'eau, dans l'éther, dans l'ammoniaque et qui se dissout dans l'acide acétique, dans l'alcool, mais surtout dans la potasse d'où il est précipité par les acides.

M. Schmidt a soumis ce corps à l'analyse, et lui assigne la formule $C^{42}H^{25}O^{13}$, il lui conteste les propriétés d'un alcaloïde et propose de l'appeler *limon*, au lieu de *limonine*.

Par sa composition le limon se rapproche beaucoup de la *colombine* et du *cnisin*. M. Schmidt le suppose identique avec une substance cristallisable, qui existe dans presque toutes les matières extractives amères.

Une des propriétés les plus remarquables du limon, c'est son inaltérabilité en présence des moyens oxygénants les plus énergiques.

301. — De l'athamantine; par MM. Schnedermann et Winckler (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 315).

La substance à laquelle MM. Schnedermann et Winckler donnent le nom d'*athamantine*, est extraite de la racine des semences à moitié mûres de l'*athamanta oreoselinum*. Elle cristallise dans une solution alcoolique faite à chaud, sous forme de longues aiguilles flexibles d'un blanc éclatant et semblable à l'asbeste. Elle a une odeur de savon ranci; elle est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa solution n'est pas précipitée par les sels métalliques. Elle fond vers 80 degrés en une masse molle qui se solidifie au bout d'un temps assez long. L'athamantine sous forme de cristaux très-petits, obtenus par une cristallisation plus lente, a son point de fusion vers + 60 degrés.

MM. Schnedermann et Winckler assignent à l'athamantine la formule : $C^{24}H^{15}O^{7}$.

Lorsqu'on fait arriver sur l'athamantine un courant de gaz chlorhydrique, il se forme de l'acide valérianique qui passe à la distillation et un résidu solide qui a reçu le nom d'*oroselon*. Ce corps

se présente sous l'aspect d'une masse poreuse, amorphe, de couleur grisâtre, assez peu soluble dans l'alcool. Il a pour formule :

$$C^{14}H^{5}O^{3}.$$

La réaction que l'athamantine éprouve sous l'influence du gaz acide chlorhydrique, peut se représenter par l'équation :

1 équivalent d'oroselon.	$= 14C + 5H + 3O$
1 équivalent d'acide valérianique hydraté.	$= 10C + 10H + 4O$
1 équivalent d'athamantine.	$= 24C + 15H + 7O.$

Les acides sulfureux et sulfurique agissent d'une manière analogue.

L'huile essentielle à laquelle l'*athamanta oreoselinum* doit son odeur, a pour composition : $C^{5}H^{4}$. Elle bout à 163 degrés. Sa densité est 0,843. Elle s'obtient par la distillation aqueuse de la plante fraîche. Sa composition est identique à celle de l'essence de térébenthine, et donne comme celle-ci un camphre artificiel $= C^{20}H^{16}HCl$.

Il serait inutile d'insister ici sur d'autres réactions qu'offre l'athamantine et sur des produits dont l'étude n'est pas complète, et sur laquelle les auteurs promettent de revenir.

302. — Sur une nouvelle substance végétale (l'apiine); par M. H. BRACONNOT (*Ann. de chim. et de phys.*, t. IX, p. 250).

C'est en voulant essayer si, pour les besoins de la cuisine, il serait possible de conserver l'huile volatile ou l'eau distillée de persil, pour les substituer à la plante fraîche dans une saison où il est souvent difficile de se procurer cette dernière, que M. Braconnot a été conduit à reconnaître la nouvelle substance dont il s'agit.

Le chimiste de Nancy, dont on connaît toute la sagacité dans les recherches de cette nature, a désigné la substance nouvelle sous le nom d'*apiine*, dérivé du mot *api* ou *apium*, ache. On l'obtient abondamment, et avec la plus grande facilité, en faisant bouillir de l'eau avec une suffisante quantité de persil. La liqueur bouillante, passée à travers un linge, se prend aussitôt après le refroidissement en une masse de gelée transparente, qui a tout à fait l'aspect de l'acide pectique, et ne demande plus qu'à être bien lavée à l'eau froide. Dans cet état, l'apiine est neutre, insipide et inodore.

Exposée à l'air, elle se déssèche sans éprouver d'altération ; exprimée, desséchée et réduite en poudre, elle est d'un blanc jaunâtre ; grillée, elle se fond, se boursoufle et noircit, mais ne devient pas plus soluble dans l'eau froide. Si, après cette action du feu, on la traite par l'eau bouillante, la portion qui n'est pas charbonnée s'y dissout et se prend de nouveau en gelée. A une température plus élevée, elle brûle avec beaucoup de flamme ; à la distillation, elle fournit un produit acide.

L'eau froide n'a presque point d'action sur l'apiine en gelée ; il n'en est pas de même de ce liquide bouillant qui la dissout avec facilité ; il en résulte une liqueur limpide jaunâtre, qui se prend en une masse de gelée transparente aussitôt qu'elle se refroidit ; quoique l'apiine en gelée soit à peine soluble dans l'eau froide, cependant elle communique à ce liquide une très-légère couleur jaunâtre.

Cette faible dissolution, abandonnée à elle-même, finit par se troubler.

Les réactifs n'y produisent rien de remarquable, si ce n'est le sulfate de fer protoxydé, qui est extrêmement sensible pour déceler les moindres traces d'apiine.

Que l'on fasse dissoudre de cette substance dans l'eau bouillante, et qu'on y ajoute un peu de sulfate ferreux, le mélange prendra aussitôt une couleur rouge de sang très-intense. 1 centigramme d'apiine dissous dans l'eau bouillante et étendu de 20 litres de ce liquide, dans lequel on a ajouté 1 centigramme de sulfate ferreux, a donné un mélange qui avait encore une couleur rougeâtre.

L'alcool bouillant dissout l'apiine, et la liqueur se prend en gelée transparente par le refroidissement. L'apiine, surtout en gelée, est soluble dans les alcalis les plus faibles. Il en résulte des dissolutions jaunâtres qui sont coagulées en gelées incolores par les acides. Mise en contact avec de l'eau de chaux, on obtient une dissolution, laquelle évaporée jusqu'à sec laisse un résidu qui repris par l'eau, donne encore une liqueur jaunâtre que les acides coagulent en gelée. Avec la magnésie, on obtient un semblable résultat.

L'ammoniaque étendue de beaucoup d'eau dissout avec promptitude cette matière qui reste sans avoir contracté d'union avec l'alcali, lorsque celui-ci a été entièrement dissipé par la chaleur. Elle est soluble aussi dans le bicarbonate de potasse.

La potasse caustique, que l'on fait bouillir pendant longtemps

avec l'apiine, ne paraît pas lui faire éprouver d'altération, puisque, après cette action, un acide la précipite en gelée comme auparavant. Les acides se comportent différemment avec cette matière et lui font éprouver une modification qui ne lui permet plus de se prendre en gelée. En effet, si dans une dissolution d'apiine dans l'eau bouillante, on ajoute un peu d'acide sulfurique, le mélange conserve sa limpidité; mais au bout de quelques minutes d'ébullition, il se trouble fortement et se convertit en une bouillie jaunâtre. Cette bouillie étant lavée sur un filtre avec de l'eau froide, il en résulte un liquide acide incolore, lequel, saturé avec de la craie, fournit une petite quantité de sucre produit pendant la réaction. Quant à la matière restée sur le filtre, elle est d'un blanc légèrement jaunâtre après sa dessiccation et représente la presque totalité de l'apiine employée.

Comme celle-ci, elle est neutre au papier réactif, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante, et possède les autres propriétés de l'apiine gélatiniforme, si ce n'est que, séparée de ses dissolvants, elle ne se présente plus comme auparavant sous la forme de gelée transparente, mais sous celle d'un sédiment divisé, blanc, opaque. Au reste, redissoute dans l'eau bouillante, elle produit avec un peu de sulfate ferreux un précipité floconneux d'un rouge de sang.

L'apiine floconneuse, ainsi obtenue par l'acide sulfurique, peut-elle être regardée comme une modification isomérique de l'apiine en gelée? ou plutôt celle-ci ne serait-elle pas le résultat d'une combinaison de deux substances, dont l'une, qui nous est inconnue, aurait été transformée en sucre par l'acide sulfurique, tandis que l'autre serait l'apiine dans son état de pureté? Cette dernière opinion paraît à M. Braconnot la plus vraisemblable. La même matière gélatiniforme perd aussi la faculté de se prendre en gelée en la faisant bouillir avec de l'acide oxalique; il en est de même lorsqu'on la traite par l'acide sulfurique concentré ou par l'acide chlorhydrique; il en résulte des dissolutions d'un jaune clair qui sont précipitées par l'eau en sédiment divisé.

Quoique l'apiine ne paraisse contenir que peu ou point d'azote, néanmoins elle fournit, lorsqu'on la traite par l'acide nitrique, une grande quantité de cristaux lamelleux, brillants, d'acide picrique, et seulement des traces d'acide oxalique.

Si dans l'apiine en gelée liquéfiée par la chaleur, on verse de

l'infusion de noix de galle, il ne se produit pas de changement sensible; seulement, par le refroidissement, le mélange se fige en une masse blanche, opaque, qui se liquéfie de nouveau par la chaleur.

Le chlore, que l'on fait passer dans la même matière gélatiniforme, la convertit en une matière jaunâtre, insoluble dans l'eau bouillante, soluble dans l'alcool, ainsi que dans les alcalis faibles et qui contient du chlore en combinaison. Il se produit en outre une petite quantité de jaune amer (acide carbazotique).

Il paraît que l'apiine peut être comprise parmi les substances composées de charbon, d'eau et d'hydrogène, et tenir le milieu entre les gommes et les résines. Au surplus, son analyse est encore à faire.

On peut supposer que l'apiine existe en plus ou moins grande quantité dans les plantes de la nombreuse famille des ombellifères.

303. — Sur la théine et sa préparation; par M. John Stenhouse (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIII, p. 426).

Le docteur John Stenhouse a proposé de préparer la théine par voie de sublimation. Voici le procédé qu'il indique:

On traite la décoction du thé ou du café par un léger excès d'acétate de plomb qui précipite le tanin et presque toute la matière colorante. La liqueur filtrée bouillante est évaporée à siccité, et le résidu d'un jaune sombre, mêlé intimement avec du sable, est introduit dans l'appareil à sublimation du docteur Mohr. Par une température modérée et soutenue pendant dix à douze heures, la théine se sublime en beaux cristaux blancs anhydres.

Ce procédé fournit de 1,37 à 0,98 de théine sublimée pour 100 parties des différents thés. M. Péligot obtient de 2,40 à 4 de théine cristallisée, en traitant l'infusion chaude du thé par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque; dans la liqueur filtrée il fait passer un courant d'acide sulfhydrique, évapore à une douce chaleur cette liqueur débarrassée du sulfure de plomb, et obtient, par refroidissement, une abondante cristallisation de théine.

Le procédé de la sublimation est donc loin d'être aussi avantageux que ce dernier.

Le *thé paraguay*, préparé en torréfiant les feuilles et les petites branches de l'*Ilex paraguayensis*, a donné 0,70 pour 100 de théine,

les feuilles du *camellia Japonica* et le *houx* (*ilex aquifolium*) n'en ont pas fourni.

Plusieurs analyses de la théine sublimée et du chlorure double de platine et de théine ont conduit M. Stenhouse à adopter la formule $C^{16}H^{10}Az^{4}O^{4}$, qui double le poids atomique de la théine.

M. Sthenhouse a donné le nom de *nitro-théine* au produit de l'action prolongée d'un excès d'acide nitrique bouillant sur la théine. La nitro-théine, qui paraît être un corps neutre, cristallise en belles écailles d'un lustre de perle : elle est volatile et se sublime en cristaux, rappelant ceux de la naphtaline. Une solution de potasse bouillante en dégage de l'ammoniaque. Sa composition en centièmes, déterminée par deux analyses, a donné 41,87 carbone, 4,24 hydrogène, 19,39 azote, 34,5 oxygène.

Si, au lieu de prolonger l'action de l'acide nitrique sur la théine, on se borne à la faire bouillir seulement pendant quelques minutes, avec deux ou trois fois son poids d'acide nitrique concentré, la liqueur se colore en jaune avec dégagement considérable de gaz nitreux. Ce liquide, évaporé à sec, laisse une masse d'un jaune foncé qui, chauffée légèrement avec un peu d'ammoniaque, donne une belle couleur pourpre, semblable à celle de la murexide. Cette réaction curieuse permet de découvrir facilement la présence d'une très-petite quantité de théine.

Le produit qui donne lieu à cette coloration avec l'ammoniaque, se détruit bientôt par l'action prolongée de l'acide nitrique pour être remplacé par la nitro-théine.

304. — Recherches sur la composition chimique du thé; par M. E. Péligot (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 129).

On doit une analyse du thé à M. Mulder : il y a déterminé la proportion de treize principes différents, parmi lesquels *la théine* compte pour $\frac{1}{2}$ centième environ. M. Stenhouse a évalué plus haut la proportion de ce principe intéressant, et a donné les nombres suivants pour 100 parties :

Hyson (vert)	1,05
Congo (thé noir) . . .	1,02
Assam (thé noir) . . .	1,27
Tonkay (vert)	0,98

M. Péligot s'est attaché surtout à fixer la proportion des sub-

stances azotées contenues dans plusieurs sortes de thés : il a d'abord dosé la proportion d'azote contenue dans le thé brut desséché à + 110 degrés. Il a obtenu les résultats suivants à l'aide de l'appareil à combustion employé par M. Dumas :

Thé pekoë.	6,58
Thé poudre à canon. .	6,62
Thé souchong.	6,15
Thé assam.	5,10

Cette proportion d'azote est plus forte que celle qui a été trouvée par M. Boussingault pour les différents fourrages, et par MM. Payen et Boussingault pour la plupart des végétaux employés comme engrais.

Dans tous les cas, cette proportion considérable d'azote indiquait huit à dix fois plus de substances azotées qu'on n'en avait annoncé jusqu'ici dans le thé.

M. Péligot s'est attaché ensuite à établir la proportion des principes solubles dans l'eau bouillante. Il a épuisé pour cela 10 grammes de chaque sorte de thé par de l'eau bouillante. La feuille épuisée et séchée était pesée de nouveau et donnait par différence la proportion des substances dissoutes.

Vingt-sept sortes de thés soumis à cette épreuve ont donné des quantités variables de 38,4 à 43,4 pour 100 ; mais comme tous les thés renferment de 8 à 10 pour 100 d'eau, la proportion des principes solubles dans les thés desséchés à + 110 degrés doit être évaluée de 43,2 à 47,1 pour 100.

En évaporant à siccité la liqueur fournie par l'épuisement de 20 grammes de thé poudre à canon au moyen de l'eau bouillante, M. Péligot a obtenu un résidu de couleur brune qui, séché à + 100 degrés, pesait 9,43.

Ce résidu contenait en azote 4,35 pour 100.

La même expérience, faite sur le thé souchong, a donné un résidu qui renfermait 4,70 d'azote pour 100.

M. Péligot a reconnu ensuite que la matière azotée contenue dans l'infusion de thé n'était point précipitable par le sous-acétate de plomb : ce dernier réactif n'entraîne que de la matière colorante, du tanin et un acide jaune particulier.

Ce dernier principe s'obtient en traitant d'abord l'infusion par de la chaux ou de la baryte qui précipitent, tant la matière colorante que le tanin; on sature ensuite la liqueur filtrée par de l'acide

acétique ; l'acide jaune est resté seul en dissolution. On le précipite enfin par du sous-acétate de plomb, qui donne un composé jaune chamois renfermant *environ* 70 pour 100 d'oxyde de plomb : ce composé renferme dans sa combinaison plombique *environ* 51,0 de carbone, 5,0 d'hydrogène et 44 d'oxygène.

Le principe azoté contenu dans l'infusion peut s'obtenir par le procédé de M. Mulder qui consiste à ajouter à de l'infusion de thé de la magnésie calcinée, à évaporer ce liquide, et à reprendre le résidu sec par l'éther qui ne dissout que la théine.

En modifiant un peu ce procédé, c'est-à-dire en traitant d'abord par l'alcool le produit aqueux évaporé avec la magnésie, puis par l'éther le résidu alcoolique desséché à une douce chaleur, M. Péligot a obtenu les quantités suivantes de théine sur 100 parties :

Thé hyson.	3,40
Mélange à parties égales de poudre à canon, hyson, impérial, coper et pekoë.	2,70
Poudre à canon.	2,20
Thé hyson.	2,56
Poudre à canon.	4,10
Idem.	3,50

Ce sont là des proportions beaucoup plus fortes que celles qui ont été obtenues par M. Stenhouse, avec son procédé, qui consiste à évaporer à siccité l'infusion de thé traitée par le sous-acétate de plomb, et séparée du précipité par la filtration, puis à mélanger le résidu de l'évaporation avec du sable, et à chauffer ensuite ce mélange dans l'appareil de Mohr, afin de volatiliser la théine à la manière de l'acide benzoïque.

M. Péligot s'est arrêté au procédé suivant : on ajoute à l'infusion chaude de thé un léger excès de sous-acétate de plomb, puis de l'ammoniaque ; on fait bouillir quelque temps, et on lave avec soin à l'eau bouillante le précipité plombique recueilli sur un filtre. En traitant la liqueur filtrée par un courant d'hydrogène sulfuré, on sépare l'excès de plomb, et en concentrant à une douce chaleur le liquide débarrassé du sulfure de plomb, on obtient, par le refroidissement de ce liquide, une abondante cristallisation de théine presque pure ; l'eau mère, concentrée par la chaleur, fournit une nouvelle quantité de cristaux : on purifie par de nouvelles cristallisations.

Le thé poudre à canon a fourni, par cette méthode, 3,84 de théine cristallisée pour 100.

Les eaux mères retiennent une certaine quantité de théine, qu'elles n'abandonnent point à la cristallisation ; on parvient à déterminer cette quantité à l'aide d'une solution titrée de tanin. Le tanin précipite toute la théine, pourvu qu'on ait soin de neutraliser la liqueur par l'ammoniaque à mesure qu'on ajoute le tanin.

La quantité de théine retirée à l'aide du tanin a porté la proportion à 5,84 pour 100, au lieu de 3,84.

Les feuilles du thé souchong, entièrement épuisées par l'eau, contiennent encore une proportion d'azote qui s'élève à 4,46 pour 100 ; en faisant bouillir ce thé dans de l'eau qui contient 1 dixième de potasse caustique, les feuilles épuisées cèdent à peu près la moitié de leur azote, en produisant une combinaison de potasse et de matière brune que l'acide sulfurique ou l'acide acétique affaiblis peuvent précipiter. Le produit séparé ainsi par les acides est brun et floconneux. Lavé et desséché, il contient 8,45 pour 100 d'azote ; une autre préparation a donné 9,93. Cette matière brune renferme un acide gras, de la matière colorante verte, et probablement aussi, ajoute M. Péligot, une certaine quantité de pectine.

Ces différents principes paraissent à M. Péligot étrangers à la matière azotée elle-même, qu'il considère comme identique à la caséine ou à une substance azotée qui lui ressemblerait beaucoup. M. Péligot se borne toutefois, pour établir ce rapprochement, aux expériences qui viennent d'être citées. Une analyse dans laquelle la substance brune, dite *caséine*, a fourni 11,35 pour 100 d'azote après avoir été épuisée par l'alcool et l'éther, ne saurait avoir la valeur d'un argument favorable à cette ressemblance, puisque la caséine donne 16 pour 100 d'azote.

Les feuilles traitées par la potasse donnent encore des quantités notables d'azote ; la proportion de cet élément s'est trouvée, dans une expérience, de 2,73 pour 100.

Le thé contient des cendres qui ont varié dans la proportion de 5,3 à 6 pour 100 : ces cendres sont un peu rougeâtres ; l'oxyde de fer qu'elles contiennent peut provenir des vases de fer employés à la torréfaction du thé. Cet arbuste paraît aussi se plaire dans les terrains argilo-ferrugineux.

M. Péligot a déterminé aussi la proportion des principes dissous en faisant le thé suivant la méthode mise en usage. 10 grammes de

thé vert mis en infusion avec 500 grammes d'eau bouillante dans une théière préalablement échaudée, ont produit 3 grammes de matière soluble, 33,3 pour 100. Une deuxième opération a donné 31,7; et du thé souchong, traité de la même façon, a cédé seulement 22,7.

La quantité d'azote contenue dans les résidus de ces infusions a été trouvée de 4,79, 4,89. — Du thé souchong soumis une seconde fois à l'infusion ne cède que 4,8 pour 100 de matière soluble, et celle-ci contenait un peu moins d'azote que les produits de première infusion, 3,89.

305. — Observations sur les thés verts du commerce; par M. Robert Warington (*Philosophical Magazine,* 3e série, vol. XXIV, p. 507).

Il résulte des recherches nombreuses de M. Warington que les diverses espèces de thés verts du commerce sont mélangées avec une poussière d'un bleu pâle, destinée à donner à la feuille l'aspect recherché par le consommateur.

Cette poussière paraît composée de sulfate de chaux et de *bleu de Prusse.*

Les Chinois savent sans doute combien l'emploi d'un pareil mélange peut être nuisible à la santé; ils ne consomment pas chez eux ces espèces de thés verts (*thés vernis*) destinés exclusivement à l'exportation.

306. — Analyse du son de seigle et de froment; par M. Furstenberg (*Journal für praktische Chemie*, t. XXXI, p. 195).

On attribue en général la formation des calculs intestinaux du cheval à l'influence de l'alimentation et particulièrement au son de froment ou de seigle avec lequel on nourrit le cheval; c'est ce qui a porté M. Furstenberg à faire l'analyse de cette substance alimentaire. Il est à remarquer qu'il n'y a point trouvé de sucre, dont la présence avait été indiquée par d'autres chimistes.

Résultats de l'analyse exécutée d'après la méthode de M. Berzélius:

	Son de froment.	Son de seigle.
Amidon	22,62	65,32
Albumine végétale	1,64	3,34
Dextrine	5,28	3,78
Gluten	10,84	3,96

	Matières grasses	2,82	1,92
	Eau	10,03	14,98
Analyse de l'enveloppe.	Matière organique	43,98	6,18
	Chlorure de calcium	0,23	0,01
	Sulfate de potasse	0,24	
	Phosphate de magnésie	0,93	0,39
	Carbonate de chaux	0,37	
	Silice	0,75	0,12
	Alumine et fer	traces	
		99,73	100,00

Pour que ces analyses fussent de quelque utilité pour la solution de la question soulevée, M. Furstenberg aurait dû donner également l'analyse des calculs intestinaux provenant de chevaux nourris exclusivement avec du son de froment ou de seigle.

307.—De la réduction des sels de fer au maximum par les substances végétales ; par M. Stenhouse (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 284).

Dans une note lue à la société chimique de Londres, M. Stenhouse a ajouté quelques faits nouveaux à l'action désoxygénante déjà connue, que les substances végétales exercent sur les sels métalliques. Ainsi il a démontré que l'herbe ordinaire des prés, les branches d'arbres, le foin, la sciure de bois, mais surtout le charbon de bois et la tourbe réduisent complétement une solution aqueuse de sulfate de peroxyde et de perchlorure de fer dans un espace de deux ou trois jours ; avec la tourbe, cette réduction est déjà complète au bout de deux heures.

308. — Analyse chimique des vins du département de la Gironde ; par M. J. Fauré (*Journal de chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 280).

M. J. Fauré assure qu'il a opéré sur 300 échantillons différents.

Les vins rouges contiennent une proportion d'alcool variable de 7,7 pour 100 à 11 pour 100.

M. J. Fauré signale une substance nouvelle, assez mal définie, qu'il désigne sous le nom d'œnanthine. Ce serait un principe glutineux, filant, élastique, que la gélatine ne précipiterait point, mais qui serait insoluble dans l'alcool à 85 centièmes.

La gélatine précipite, au contraire, complétement le tanin et la

matière colorante du vin. On pourrait même distinguer ainsi les additions frauduleuses de matières colorantes que la gélatine ne précipite point.

M. Fauré indique une matière très-volatile, qui serait contenue dans les 4 premiers grammes retirés d'une distillation de 500 grammes de vin ; ce premier produit de la distillation, fortement refroidi, reproduirait réellement l'arome.

L'auteur de ces recherches conseille de saturer, par du carbonate de potasse, les acides tartrique et malique qui se trouvent en excès dans les vins ; lorsque c'est l'acide acétique qui domine, il indique comme un bon moyen de rétablissement pour le vin malade, l'emploi du lait crémeux.

Les vins blancs fournissent une proportion d'alcool sensiblement plus forte, variable de 8 à 15 pour 100. Le tanin et la matière colorante s'y trouvent, au contraire, en quantité bien moindre.

M. Fauré donne ensuite les proportions extrêmes des principes contenus dans 500 grammes de vin.

Vins rouges pour 500 grammes.

Bitartrate de potasse	—	0,3332	à	0,9864
Tartrate de chaux	—	0,0302	—	0,1204
Tartrate d'alumine	—	0,1310	—	0,3578
— de fer	—	0,0512	—	0,1472
Chlorure de sodium	—	0,0000	—	0,0715
— de potassium	—	0,0000	—	0,0536
Sulfate de potasse	—	0,0565	—	0,1310
Phosphate d'alumine	—	0,0024	—	0,0235

Vins blancs pour 500 grammes.

Bitartrate de potasse	—	0,4586	—	0,7664
Tartrate de chaux	—	0,0325	—	0,0652
— d'alumine	—	0,1334	—	0,2642
— de fer	—	0,0321	—	0,0985
Chlorure de sodium	—	0,0000	—	0,0416
— de potassium	—	0,0000	—	0,0394
Sulfate de potasse	—	0,0530	—	0,1234
Phosphate d'alumine	—	0,0042	—	0,0442

309. — De la présence du phosphate de chaux dans les vins; par M. Colin (*Journal de pharmacie,* 3[e] série, t. V, p. 351).

M. Colin fait remarquer que l'analyse de plusieurs vins naturels lui a permis d'y constater la présence du phosphate de chaux. La présence de ce sel ne saurait servir par conséquent à caractériser les vins d'un cru particulier.

310. — Recherches sur quelques écorces d'arbres; par MM. Stahelin et J. Hofstetter (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 63).

Les écorces analysées par les auteurs de ce travail sont : 1° celles du pinus sylvestris; 2° celles du platane (platanus acerifolia): 3° celles du quinquina jaune (china flava); 4° celles du bouleau (betula alba).

La méthode analytique consiste dans l'emploi des dissolvants; l'éther et l'alcool, les acides et les alcalis.

L'écorce de la partie inférieure du tronc d'un pin, traitée par l'éther, a donné une dissolution jaune, qui, après l'évaporation, laissa un résidu jaune, mou et très-fusible. Ce résidu est en partie soluble dans l'alcool bouillant. La portion, insoluble dans l'alcool, présente l'aspect d'une substance cireuse jaune d'une faible odeur aromatique. Cette substance, non saponifiable par la potasse, fond à 54 degrés et brûle avec une flamme très-fuligineuse. La formule : $C^{98}H^{82}O^{15}$ correspond à sa composition en centièmes : carbone 74,60, hydrogène 10,28, oxygène 15,12.

La portion soluble dans l'alcool se présente après l'évaporation sous forme d'une matière molle, de couleur plus foncée que la substance précédente. Cette matière perd par la chaleur son odeur d'huile de térébenthine; elle donne avec la potasse et le sel marin un savon compacte brunâtre; elle devient cassante par l'ébullition dans l'eau qui se charge de la matière colorante et de quelques traces d'acide tannique. Dans cet état, la matière cassante se dissout dans l'alcool bouillant, et par le refroidissement il se dépose une poudre blanche, floconneuse, fusible à + 63 degrés, pendant qu'il reste en dissolution dans l'alcool une matière brune poisseuse qui fond à +44°,5 et se solidifie à une température beaucoup plus basse.

La poudre blanche floconneuse se prend après sa fusion en une

masse amorphe, jaunâtre, transparente ayant pour composition en 100 parties : carbone 74,66, hydrogène 11,17, oxygène 14,17; ces nombres correspondent à la formule : $C^{98}H^{89}O^{14}$.

La matière brune poisseuse a donné en 100 parties : carbone 73,74, hydrogène 9,61, oxygène 16,65, formule : $C^{98}H^{78}O^{17}$.

L'écorce du pin, épuisée par l'éther et traitée par l'alcool, donne un extrait insoluble dans l'eau froide et très-soluble dans les alcalis. Les acides précipitent de cette solution alcaline une matière floconneuse d'un rouge brun infusible et brûlant avec une flamme fuligineuse. Cette matière, à laquelle les auteurs proposent de donner le nom de *phlobaphe* (φλοιος, écorce; βαφή, couleur) a pour composition: $C^{20}H^8O^8 + HO$ et semble jouer le rôle d'un acide.

Le *phlobaphe* paraît exister naturellement combiné dans l'écorce avec une matière organique (tanin ?) à laquelle il doit sa solubilité dans l'alcool ; en effet, les auteurs ont constaté que lorsqu'on traite la solution alcoolique par de l'eau bouillante, de manière à lui enlever la matière organique qui l'accompagne, le phlobaphe se dépose à l'état anhydre $C^{20}H^8O^8$; dans cet état il est devenu insoluble dans l'alcool, tandis que précipité par un acide de sa solution alcaline, il renferme 1 équivalent d'eau $C^{20}H^8O^8 + HO$, et peut être de nouveau redissous dans l'alcool. Dans les composés plombiques de ce corps l'eau est remplacée par l'oxyde métallique.

On obtient facilement le phlobaphe en traitant directement par un alcali l'écorce du pin épuisée par l'éther.

Ce corps qui, selon MM. Stahelin et Hofstetter, doit être considéré comme la base de la matière colorante de l'écorce de pin, se trouve sans doute accompagné d'une ou de plusieurs substances facilement oxydables qui n'ont pu être isolées.

L'action des acides et de l'eau sur l'écorce du pin déjà épuisée par l'éther, l'alcool et les solutions alcalines, a été presque nulle.

L'analyse du squelette de l'écorce, desséché à 150 degrés, conduit à la formule $C^{34}H^{21}O^{21}$.

L'écorce du platane, traitée par l'éther, fournit une substance jaune, pulvérulente, fusible à 180 degrés et donnant à la distillation une huile jaune avec un résidu charbonneux considérable.

Cette substance jaune se compose en 100 parties : de carbone 79,78, hydrogène 10,93, oxygène 9,29.

La même écorce cède à une solution alcaline le corps qui existe dans l'écorce du pin et désigné sous le nom de phlobaphe ; ses pro-

priétés physiques sont les mêmes ; quant à sa composition, le phlobaphe du platane contient 1 équivalent d'eau de plus que le phlobaphe du pin et se représente par $C^{20}H^8O^8 + 2HO$.

Le squelette de cette écorce épuisé par l'éther, les alcalis et les acides, a donné des nombres qui correspondent à la formule $C^{34}H^{21}O^{21}$.

L'écorce du quinquina jaune renferme aussi du phlobaphe qui s'obtient aisément en épuisant cette écorce par une solution alcaline et précipitant par un acide. Ainsi préparé, ce corps a pour formule $C^{20}H^8O^8 + HO$, et forme avec l'acétate neutre de plomb un composé $4PbO + C^{20}H^8O^8$. Par un traitement convenable de l'extrait alcoolique de l'écorce de quinquina jaune, MM. Stahelin et Hofstetter ont obtenu une matière colorante analogue au phlobaphe, mais qui en diffère par sa composition, $C^{21}H^{12}O^7$.

L'écorce de bouleau blanc, traitée par l'éther, donne une substance jaune, fusible, qui par ses propriétés et par sa composition, paraît être identique avec la substance qui constitue l'extrait éthéré de l'écorce de platane.

Comme l'écorce du pin, l'écorce de bouleau blanc, épuisée déjà par l'éther, donne avec l'alcool le phlobaphe anhydre $C^{20}H^8O^8$, et le phlobaphe hydraté $C^{20}H^8O^8 + HO$ avec une solution alcaline décomposée par un acide.

311. — Recherches sur quelques espèces de lichens ; par MM. Rochleder et Heldt (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLVIII, p. 1).

En traitant l'*Evernia prunastri* par un mélange d'ammoniaque et d'alcool, MM. Rochleder et Heldt ont obtenu, après la saturation de l'ammoniaque au moyen de l'acide acétique, et après l'évaporation de la liqueur, un corps cristallin, blanc, soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, sans odeur et sans saveur. Sa composition est $C^{18}H^8O^8$; elle est identique avec celle que M. Schunck a trouvée pour la *lecanorine*, dont ce corps partage aussi les propriétés. C'est en effet de la lecanorine, qui donne, avec l'acétate de plomb, un composé salin représenté par $C^{18}H^8O^8 + PbO$ (sel desséché à 100 degrés). Aussi, MM. Rochleder et Heldt proposent-ils de changer le nom de lecanorine en celui d'acide *lecanorique*. Ils considèrent la pseudo-érythrine, que M. Schunck avait obtenue en traitant à l'ébullition la lecanorine par l'alcool et l'acide sulfurique, comme de l'éther leca-

norique, composé de 1 équivalent d'acide lecanorique (lecanorine) et de 1 équivalent d'oxyde d'éthyl.

1 équiv. d'acide lecanorique	$C^{18}H^{8}O^{8}$
1 équiv. d'oxyde d'éthyl	$C^{4}H^{5}O$
1 équiv. de pseudo-érythrine	$C^{22}H^{13}O^{9}$.

Le *lichen rangiferinus*, soumis au même traitement que l'*Evernia prunastri*, donne un corps cristallin, semblable à l'acide lecanorique; mais il en diffère par sa composition, qui est représentée par $C^{38}H^{17}O^{14}$.

Ce même corps est également fourni par l'*usnea barbata* et le *ramalina calicaris*.

Enfin, le *lichen parietinus*, traité comme l'*Evernia prunastri*, par l'alcool ammoniacal, a fourni une matière cristallisée sous forme d'aiguilles d'un jaune d'or. C'est ce que les auteurs ont appelé *acide chrysophanique*. Ils le représentent par la formule $C^{10}H^{4}O^{3}$, et semblent le regarder comme un tritoxyde de naphthaline $C^{10}H^{4} + O^{3}$. L'acide chrysophanique, soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant, est inaltérable dans l'acide nitrique étendu, même à chaud. Il donne, avec la potasse et l'ammoniaque, des dissolutions d'un rouge magnifique. Lorsqu'on fait bouillir la solution potassique jusqu'à un certain degré de concentration, il se sépare des flocons violets de chrysophanate de potasse, qui se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool avec une coloration rouge. Traité par l'acide nitrique concentré, l'acide chrysophanique se convertit en une substance rouge qui se dissout dans l'ammoniaque avec une belle couleur rouge violet. Il donne, avec la baryte et l'oxyde de plomb, des composés blancs, insolubles, qui n'ont pas été suffisamment examinés.

MM. Rochleder et Heldt ne pensent pas que la couleur jaune du *lichen parietinus* soit exclusivement due à la présence de l'acide chrysophanique.

Quant au squelette de ces lichens épuisés par tous les réactifs, il n'offre pas tout à fait la composition du ligneux, car l'hydrogène et l'oxygène ne s'y trouvent pas dans les proportions qui forment de l'eau. La moyenne de cinq analyses a donné, en 100 parties, 46,08 de carbone, 6,67 d'hydrogène, et 47,25 d'oxygène. De ces nombres, les auteurs ont déduit, pour le squelette insoluble des lichens, la formule $C^{36}H^{31}O^{28}$.

En même temps que ce travail s'exécutait en Allemagne dans le laboratoire de M. Liebig, M. Thomson faisait, en Angleterre (*Philosophical Magazine*, s. 3, t. XXV, p. 39), des recherches semblables sur la *pariétine*, substance cristalline, jaune, extraite du *parmelia parietina*. Pour obtenir cette substance, M. Thomson fait digérer le *parmelia* jaune dans de l'alcool froid de 0,840 ; il fait ensuite légèrement bouillir le liquide jaune, qui, après une évaporation suffisante, est abandonné à lui-même. Il s'y dépose alors des cristaux sous forme de belles et grandes aiguilles jaunes qui ne sont autres que la pariétine. Ces cristaux ont donné à l'analyse des nombres qui se rapprochent assez de la formule : $C^{40}H^{16}O^{14}$.

On pourrait, suivant M. Thomson, considérer la pariétine comme provenant de l'oxydation d'une essence hypothétique, de manière qu'on aurait une série dans laquelle se placerait aussi l'acide chrysophanique ou pariétique :

Huile de pariétine (hypothétique) .	$C^{40}H^{16}$
Acide chrysophanique ou pariétique	$C^{40}H^{16}O^{12}$
Pariétine	$C^{40}H^{16}O^{14}$
Oxyde de pariétine	$C^{40}H^{16}O^{16}$.

Une très-petite proportion de pariétine colore en jaune une grande quantité d'alcool, et cette substance est très-sensible aux réactifs. Quand on ajoute à cette solution jaune une goutte ou deux d'acide nitrique, chlorhydrique ou sulfurique, la couleur jaune prend beaucoup d'éclat. Si la solution est concentrée, l'addition de l'acide produit un précipité jaune. L'ammoniaque caustique la fait immédiatement passer au rouge riche visant au pourpre ; la potasse, la baryte, la chaux agissent de même.

Enfin, M. Thomson a trouvé la pariétine dans le *Squammaria elegans*. Ce fait tendrait à confirmer l'opinion de M. Griffith, que beaucoup de lichens colorés, tels que *Lecanora vitellina* et *concolor*, *Squammaria murorum*, *elegans*, etc., ne sont probablement que le *parmelia parietina* dans différentes circonstances, puisque toutes ces plantes semblent ne devoir leur couleur qu'à la présence de la pariétine.

312. — Recherches chimico-physiologiques sur les lichens; par M. Knop (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 103).

En étudiant les lichens, M. Knop a découvert un nouvel acide intéressant qu'il désigne sous le nom d'*acide usnique.*

Pour préparer l'acide usnique, l'auteur emploie de préférence l'espèce de lichens désignée par les botanistes sous le nom d'*usnea florida.* Ce lichen est mis en macération dans l'éther pendant plusieurs jours. La liqueur est alors filtrée, puis évaporée à sec, le résidu traité par de l'alcool bouillant laisse déposer par le refroidissement l'acide usnique sous forme de cristaux prismatiques jaunes, qui, lavés à l'alcool bouillant, s'obtiennent parfaitement purs.

Cet acide est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; sa poussière est très-électrique; il fond à 200 degrés en une matière jaune résiniforme qui, par le refroidissement, reprend une forme cristalline. A une température plus élevée il se décompose en répandant une vapeur inflammable attaquant fortement les organes de la respiration.

Les alcalis caustiques dissolvent facilement l'acide usnique, surtout à chaud, et produisent avec lui des sels neutres qui se présentent sous forme de petits cristaux blancs soyeux, peu solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool. Un excès d'alcali change ces sels en matières colorantes rouges ou jaunes.

L'usnate de baryte cristallisé dans l'alcool est anhydre, et ne se dissout plus dans l'alcool, à moins d'avoir été préalablement traité par l'eau chaude, et alors il se colore en rouge brun.

Les usnates métalliques s'obtiennent par voie de précipitation sous forme de flocons amorphes. M. Knop a analysé l'acide usnique libre et les usnates de cuivre de potasse et de baryte; et il résulte de ses analyses que la composition, tant de l'acide libre que de l'acide combiné, doit être représentée par la formule $C^{38}H^{17}O^{14}$, c'est-à-dire que l'acide cristallisé ne contient pas d'eau remplaçable par des bases.

Les matières résineuses qui accompagnent l'acide usnique diffèrent dans chaque espèce de lichen. M. Knop démontre, par des observations microscopiques et chimiques, que l'acide usnique se trouve dans la couche corticale des usnés, tandis que les résines existent avec plus d'abondance dans les cellules des couches médullaires.

313. — Mémoire sur la constitution chimique du chanvre et du lin, suivi de quelques considérations sur la culture et la préparation de ces plantes ; par M. ROBERT KANE (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIV, p. 98).

Les recherches intéressantes de M. Robert Kane sur les causes qui peuvent influencer la culture du chanvre et du lin, l'ont conduit à faire l'analyse complète de ces deux plantes utiles, et il est arrivé aux résultats suivants :

Composition de la tige du chanvre desséchée à + 100 degrés :

Carbone	39,94
Hydrogène	5,06
Oxygène	48,72
Azote	1,74
Sels	4,54
	100,00

Feuilles du chanvre desséchées à + 100 degrés.

Carbone	40,50
Hydrogène	5,98
Azote	1,82
Oxygène	29,70
Cendres	22,00
	100,00

Les cendres du chanvre se composent de :

Potasse	7,48
Soude	0,72
Chaux	42,05
Magnésie	4,88
Alumine	0,37
Silice	6,75
Acide phosphorique	3,22
Acide sulfurique	1,10
Chlore	1,53
Acide carbonique	31,90
	100,00

La filasse de chanvre broyée n'a donné que 1,4 pour 100 de cendres. Sa composition est identique avec celle du ligneux ordinaire, elle ne contient pas d'azote.

Quand on trempe le chanvre pour séparer l'écorce fibreuse de la tige intérieure de la plante, on sait que l'eau qui a servi à cette opération a acquis des propriétés narcotiques.

Pour se rendre compte de l'action exercée par l'eau sur le chanvre, M. Kane a analysé le résidu obtenu en évaporant à sec la liqueur provenant du *rouissage*.

Cet extrait desséché à + 100 degrés, est formé de :

Carbone.	28,28
Hydrogène.	4,16
Azote.	3,28
Oxygène.	15,08
Cendres.	49,20
	100,00

En tenant compte des cendres, la partie organique se compose de :

Carbone.	55,66
Hydrogène.	8,21
Azote.	6,45
Oxygène.	29,68
	100,00

Cette composition se rapproche assez de celle des matières animales, la quantité d'azote est plus considérable que dans les meilleurs fumiers ordinaires. L'eau dans laquelle le chanvre a été trempé contient donc à peu près tout l'azote de la plante, et en outre les sels solubles. Cette eau répandue sur le sol doit jouer le rôle d'un puissant engrais.

M. Kane a examiné la partie ligneuse du chanvre obtenu comme résidu après le *rouissage* et la préparation de la filasse. Cette partie ligneuse séchée à + 100 degrés, contient :

Carbone	56,80
Hydrogène	6,48
Azote	0,43
Oxygène	34,52
Cendres	1,77
	100,00

Les cendres ne contiennent plus qu'une trace d'alcalis, et l'on voit que l'azote a presque disparu.

Bien que les usages du lin le placent à côté du chanvre, ces deux plantes diffèrent cependant d'une manière notable par leur composition. Le chanvre est riche en azote, le lin en contient très-peu. Dans le chanvre l'oxygène est plus que suffisant pour former de l'eau avec l'hydrogène. Dans le lin au contraire l'hydrogène est en excès.

Tige de lin desséchée à + 100 degrés avec ses feuilles; les graines n'étaient pas mûres.

Carbone	38,72
Hydrogène	7,33
Azote	0,56
Oxygène	48,39
Cendres	5,00
	100,00

Les cendres du lin se composent de :

Potasse	9,78
Soude	9,82
Chaux	12,33
Magnésie	7,79
Alumine	6,08
Silice	21,35
Acide phosphorique	10,84
Acide sulfurique	2,65
Chlore	2,41
Acide carbonique	16,95
	100,00

Dans les cendres du lin on ne trouve plus la chaux en quantité dominante comme dans le chanvre; la soude et la potasse se rencontrent à poids égaux avec beaucoup de magnésie et une proportion remarquable d'acide phosphorique. L'analyse de l'extrait sec obtenu par l'évaporation de l'eau dans laquelle le lin est trempé pour en détacher les parties fibreuses, a donné :

Carbone.	30,69
Hydrogène.	4,24
Azote.	2,24
Oxygène	20,82
Cendres.	42,01
	100,00

La partie organique de l'extrait contient donc :

Carbone.	52,93
Hydrogène.	7,31
Azote.	3,86
Oxygène.	35,90
	100,00

Comme avec le chanvre l'azote de la plante se trouve concentré dans les eaux du rouissage avec les sels alcalins solubles.

La paille de lin que l'on obtient comme résidu, se compose de :

Carbone.	50,34
Hydrogène.	7,33
Azote.	0,24
Oxygène.	40,52
Cendres.	1,57
	100,00

M. Kane conclut enfin de ces expériences qu'en restituant exactement au sol les eaux du rouissage et les pailles obtenues comme résidu après la préparation de la filasse, on pourrait faire plusieurs récoltes successives de chanvre ou de lin dans un même terrain sans l'épuiser sensiblement. La fibre ligneuse se formant exclusivement aux dépens de l'atmosphère, pourrait être enlevée sans inconvénient, tandis que les eaux du rouissage et les pailles contiennent ensemble tout l'azote et tous les matériaux fournis par le sol pour le développement de la plante.

314. — Analyse de la moelle de quelques végétaux; par M. Schaffner (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 148).

M. Schaffner a soumis à l'analyse élémentaire la moelle du sureau, la moelle de la bardane (*arctium lappa*) et la moelle du grand soleil. Il résulte de cette analyse que cette substance est un composé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions pour former de l'eau, et que par conséquent elle appartient au groupe de l'amidon et du ligneux.

M. Schaffner donne à la moelle du sureau la formule : $C^{29}H^{25}O^{25}$; et à celle de la bardane, $C^{19}H^{15}O^{15}$. Chauffée à 210 degrés, la moelle de l'un et de l'autre végétal brunit et peut alors se représenter par : $C^{11}H^{7}O^{7}$.

315. — Examen de la racine de guimauve et de quelques autres substances organiques; par M. A. Larocque (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. VI, p. 349).

M. Larocque a séparé par l'éther une matière grasse contenue dans la racine de guimauve : c'est une huile composée d'oléine et de margarine, qui n'offre aucune particularité. Le traitement méthodique de la racine a fourni encore à M. Larocque de l'amidon, du sucre cristallisable, de l'asparagine, principes déjà déterminés dans cette racine.

Mais si on place la racine de guimauve dans un flacon en partie rempli d'eau et surmonté d'un tube de dégagement, on remarque, au bout de huit ou neuf jours, une fermentation plus ou moins active, suivant que la racine était fraîche ou desséchée. Au bout de deux mois environ la fermentation est terminée ; il s'est fait un dégagement d'azote pur, d'hydrogène et d'acide carbonique, et dans le flacon on trouve une quantité notable d'acide butyrique mélangé d'acide acétique.

La partie ligneuse de la racine résiste seule à la destruction : la fermentation se forme encore aux dépens des racines épuisées par l'alcool et l'éther. Quant à l'asparagine, elle se trouve convertie en aspartate d'ammoniaque. L'état alcalin de la liqueur ne paraît pas modifier la marche de la fermentation.

L'oignon de lis fermente et fournit les mêmes produits que la racine de guimauve; mais il est important d'avoir des liqueurs

neutres. Les semences de coings donnent encore naissance aux produits précédents et, de plus, à de l'acide prussique.

Si l'on recouvre de 5 ou 6 parties d'eau la racine de guimauve, ou bien les semences de coings, de lin, de psyllium, et qu'on abandonne ces substances pendant sept ou huit jours à une température de + 15 à + 25 degrés, on peut, au bout de ce temps, filtrer la liqueur surnageante et en séparer, par une addition d'alcool, une matière glutineuse qui se conserve très-bien dans un flacon, sous une couche d'alcool. Cette substance, en partie soluble dans l'eau, est apte à jouer le rôle de ferment butyrique.

On doit employer les proportions suivantes:

Sucre.	200
Eau.	500
Ferment de guimauve. .	45
Craie.	80

Il se dégage d'abord de l'azote, puis de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

Il ne se forme pas d'alcool : la craie est indispensable au développement de la fermentation.

316. — De la semence du phytelephas Ruiz, par M. Baumhauer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 204).

Il résulte des recherches de M. Baumhauer, que le périsperme du phytelephas, plante tropicale dont l'enveloppe du fruit est aussi dure et aussi blanche que l'ivoire, consiste, ainsi que l'avait déjà dit M. Payen, en cellulose, mêlée d'albumine, de silice, de deux corps gras et de sels; seulement ces dernières matières s'y trouvent en beaucoup plus petite quantité.

Par l'analyse du périsperme du *cocos nucifera, cocos lapidea, amygdalus persica, juglans regia*, M. Baumhauer est arrivé à reconnaître, avec M. Payen, que la cellulose a une composition constante; que les différences analytiques tiennent à des mélanges de matières étrangères dont il est aisé de purifier la cellulose, au moyen de réactifs puissants.

317. — Histoire, analyse et conservation du seigle ergoté; par M. V. Legrip (*Journal de chimie médicale*, 2e série, t. X, p. 372).

Le seigle ergoté, séché à + 50 degrés, fournit dans le traitement par l'éther jusqu'à 34,50 pour 100, d'une huile grasse, jaune, très-fluide

à + 25 degrés. Les autres principes signalés par M. Legrip consistent en amidon, inuline, gomme, sucre incristallisable, albumine (ligneux 24 pour 100), matières colorantes, résineuses, extractives, hydrochlorate, sulfate et phosphates de potasse, soude, chaux, magnésie, fer, silice et cuivre.

318. — Sur l'arbre de bebeeru de la Guiane anglaise; par M. Maclagan (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLVIII, p. 106).

L'écorce de cet arbre dont le genre n'a pas encore été déterminé paraît, comme presque toutes les écorces amères, jouir de propriétés fébrifuges. M. Maclagan a fait de cette écorce une étude chimique fort incomplète. Il prétend y avoir trouvé deux alcaloïdes, l'un appelé *bebeerine*, l'autre *sipeerine*, et une substance acide à laquelle il donne le nom d'acide *bebeerique*. Aucun de ces produits n'a été soumis à l'analyse. Les deux premiers sont d'ailleurs, selon l'auteur, tout à fait incristallisables.

319. — Sur l'eau de laurier-cerise; par M. Buchner (*Repertorium für die pharmacie, v. Buchner*, t. XXXIII, p. 32).

On sait depuis longtemps que l'eau distillée des feuilles de laurier-cerise (*prunus lauro-cerasus*, L.), renferme une quantité souvent fort inégale d'acide cyanhydrique. M. Buchner, s'appuyant sur une série d'expériences, soutient que le laurier-cerise donne plus d'huile essentielle et moins d'acide cyanhydrique dans les années chaudes que dans les années froides.

320. — Recherches sur le café; par M. Rochleder (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 224).

L'auteur de ce travail fournit quelques indications sur les principes contenus dans le café, indépendamment de la caféine.

La partie ligneuse du café vert, examiné par M. Rochleder, a été isolée par l'emploi des dissolvants propres à séparer les autres principes; ainsi l'éther, l'alcool, l'eau, les lessives alcalines, l'acide hydrochlorique, après avoir épuisé leur action sur le café desséché, ont laissé pour résidu une poudre particulière. Cette poudre d'un blanc grisâtre, inodore, insipide, insoluble dans tous

les dissolvants qui viennent d'être indiqués, donne à la distillation des produits acides analogues à ceux que fournit le bois.

Le ligneux du café bouilli pendant trente-six heures avec de l'acide sulfurique médiocrement concentré ne se transforme point en sucre ; il s'est dissous partiellement dans l'acide et a été précipité par l'eau.

Déduction faite des cendres qui sont dans la proportion de 0,67 pour 100 ; les éléments organiques de ce ligneux se représentent par :

Carbone. . . .	47,48
Hydrogène. . .	6,53
Oxygène. . . .	45,99

L'oxygène et l'hydrogène ne se trouvent pas dans un rapport convenable pour former de l'eau.

Le café traité par l'éther lui abandonne une matière grasse et résineuse que Robiquet avait évaluée à 10 pour 100. M. Rochleder ajoute que cette évaluation lui paraît fondée.

En agitant la liqueur éthérée avec de l'eau, celle-ci s'empare de la caféine et des acides du café. Ces acides peuvent être précipités par l'acétate de plomb ; la caféine reste dans les liqueurs où elle cristallise par une concentration suffisante.

Quant à la matière grasse, elle est saponifiable par les alcalis, et fournit alors de l'acide palmique. Elle se trouve toujours accompagnée d'une petite quantité de matière sulfurée. Le café contient aussi de la légumine que l'on sépare en traitant la poudre du café par de l'eau ou par une solution de carbonate de soude. C'est à la légumine que les graines de café paraissent devoir la propriété d'entrer en fermentation.

321. — Moyen de reconnaître, dans un tissu blanc, les fils de coton et les fils de lin ; par M. Boettger (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXX, p. 257).

M. Boettger a proposé le moyen suivant pour reconnaître dans un tissu blanc les fils de lin et les fils de coton : on plonge environ un pouce carré du tissu soumis à cette analyse dans un mélange bouillant, de parties égales en poids de potasse caustique et d'eau ; on y laisse l'étoffe tremper pendant deux minutes, puis on l'en retire avec une baguette de verre ; on la presse entre des doubles de papier sans la laver auparavant. Enfin, en arrachant quelques fils

de la trame, on reconnaît aussitôt à la simple vue les fils de coton et les fils de lin. Les *fils de lin* sont d'*un jaune foncé;* les *fils de coton* sont *blancs* ou d'un jaune clair.

A l'aide d'un procédé analogue on parvient à distinguer, sans avoir besoin de recourir au microscope, les tissus végétaux d'avec les tissus animaux, et notamment d'avec les tissus de laine. Il suffit de faire bouillir pendant quelques minutes le tissu avec l'acide nitrique. Les fils d'origine animale sont colorés en jaune d'une manière durable, tandis que les fils du ligneux restent blancs.

322. — Mémoire sur les ferments alcooliques ; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. XVIII, p. 1120).

M. Bouchardat distingue trois ferments alcooliques :

1° Le *ferment de la bière* dont les globules offrent un diamètre variable de $\frac{1}{91}$ à $\frac{1}{150}$ de millimètre. Ces globules d'un gris blanchâtre renferment un contenu granuleux et portent sur le côté un globule plus petit. Ce ferment convertit une solution sucrée en alcool par une température de + 10 à + 30 degrés en l'espace de quelques jours et ne peut fonctionner dans des liqueurs chargées d'alcool.

2° Le *ferment de la lie*, composé de globules isolés et renfermant un contenu lobuleux d'un diamètre de $\frac{1}{114}$ à $\frac{1}{228}$ de millimètre. Quelques globules portent sur le côté un *globulin* juxtaposé. Ce ferment convertit l'eau sucrée en alcool à une température de + 10 à + 12 degrés; mais son action n'est terminée qu'après trois ou quatre mois et s'exerce en outre dans des liqueurs qui contiennent 16 pour 100 d'alcool. Il ne se détruit pas sensiblement dans le courant de la fermentation.

3° Le *ferment noir;* il est composé de globules ronds qui offrent un cercle noir bien prononcé, la couleur de la masse est uniformément d'un gris noirâtre : le globule est homogène et parfaitement rond, sa dimension varie de $\frac{1}{228}$ à $\frac{1}{250}$ de millimètre. Placé dans l'eau sucrée à + 10 ou 12 degrés, il y détermine une fermentation qui ne dure pas moins de six mois et qui s'accomplit dans des liqueurs contenant plus de 17 pour 100 d'alcool. Il ne paraît pas se détruire pendant l'acte de la fermentation. Ce dernier ferment a été recueilli dans un dépôt de vin blanc, tandis que les deux précédents avaient été trouvés dans la bière.

M. Bouchardat a constaté les matières suivantes dans les ferments : 1° une matière albumineuse; 2° une matière azotée soluble dans

l'alcool; 3° de la graisse solide; 4° de la graisse liquide phosphorée; 5° acide lactique, lactates de chaux et de soude; 6° phosphates acides de chaux et de soude.

Les globules paraissent composés d'une matière albumineuse, enveloppante, insoluble dans l'eau contenant $\frac{1}{1000}$ d'acide hydrochlorique, tandis que l'intérieur serait rempli par une substance albumineuse soluble dans cet acide affaibli.

Les globules qui composent la masse cérébrale se comportent de même avec l'eau acidulée à $\frac{1}{1000}$; comme ces derniers offrent en outre une grande analogie de forme avec les ferments alcooliques, M. Bouchardat a imaginé de substituer la masse cérébrale aux ferments ordinaires. 25 grammes d'un cerveau d'homme adulte ont été délayés dans un litre d'eau qui a reçu en outre 250 grammes de sucre. Après quarante-huit heures la température étant maintenue à + 25 degrés, la fermentation alcoolique s'est établie régulièrement. Le cerveau d'un animal qui venait de naître a été placé dans les mêmes circonstances; dans ce cas, la fermentation alcoolique n'a pas été déterminée : elle s'est trouvée remplacée par la transformation muqueuse.

M. Bouchardat fait observer que les globules qui composent le cerveau d'un jeune animal offrent des enveloppes peu résistantes qui se détruisent dans l'eau sucrée.

Le tanin semblerait propre à intervenir efficacement dans la fermentation; l'auteur de ces recherches a vu, en effet, que si l'on fait dissoudre quatre blancs d'œufs et un kilogramme de sucre dans quatre litres d'eau contenant $\frac{1}{1000}$ d'acide hydrochlorique, la présence d'une petite quantité de tanin modifie complétement la marche de la réaction. Si l'on partage le mélange précédent en deux parties égales et que l'on ajoute d'un côté 10 grammes de tanin, dissous dans 100 grammes d'eau, il se formera aussitôt un précipité abondant qui, après quarante-huit heures d'exposition à une température de + 25 degrés, provoquera la fermentation du ferment noir; tandis que de l'autre côté le mélange, ne recevant aucune addition, ne fournit pas trace d'alcool.

323. — Observations sur la fermentation; par M. John Furze (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIV, p. 372).

Pendant la fermentation de la bière en vase ouvert, l'acide carbonique se dégage saturé de vapeur d'eau plus ou moins alcoolique.

M. Furze pense qu'il est possible de diminuer considérablement cette perte d'alcool en employant, pour la fermentation, des cuves bien fermées et pourvues à leur partie supérieure d'un tube de dégagement pour les gaz.

En faisant plonger ce tube de quelques pieds sous l'eau, de manière à exercer une certaine pression dans l'intérieur de la cuve, M. Furze a constaté que la quantité d'alcool entraîné par le gaz ainsi comprimé diminuait notablement. Dans cette expérience, l'eau qui servait à laver le gaz contenait beaucoup moins d'alcool que dans le cas où, diminuant la pression dans l'intérieur de la cuve, le tube plongeait sous l'eau de quelques pouces seulement.

Cette eau de lavage acquiert bientôt une odeur fétide et contient beaucoup d'ammoniaque.

La pratique décidera sans doute si l'idée de M. Furze peut rendre quelques services à la fabrication des boissons fermentées.

324. — Note sur la fermentation des sucres; par M. P. SOUBEIRAN (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 752).

M. Mitscherlich a reconnu, dans un travail sur la fermentation, que le sucre de raisin et le sucre liquide des fruits sont changés en alcool sans passer par un état intermédiaire; que le sucre de raisin conserve sa rotation à droite, et le sucre de fruits sa rotation à gauche, tant que dure la fermentation. M. Soubeiran ajoute à ces faits les résultats d'expériences qui lui appartiennent, et dans lesquels il a été guidé par l'appareil de polarisation de M. Biot.

M. Soubeiran a reconnu : 1° que le sucre de canne se convertit, dans la fermentation, en sucre de fruits, et non en sucre de raisin; 2° que la transformation du sucre de canne en sucre de fruits n'est pas immédiate, mais progressive, suivant la marche de la fermentation.

M. Biot avait constaté, le premier, la conversion directe du sucre de fruits en alcool.

325. — Sur la constitution chimique du ferment; par M. SCHLOSSBERGER (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 193).

La constitution chimique du ferment de la levure de bière avait été déjà déterminée par plusieurs chimistes.

M. Dumas a trouvé ce ferment composé de :

Carbone.	50,6
Hydrogène. . . .	7,3
Azote.	15,0
Oxygène.	27,0

M. Mitscherlich assigne au même ferment la composition suivante :

Carbone.	47,0
Hydrogène. . .	6,6
Azote.	10,0
Soufre.	0,6
Oxygène, traces de phosphore et bases fixes.	35,8

Les résultats analytiques obtenus par M. Schlossberger s'accordent sensiblement avec les nombres obtenus par M. Mitscherlich :

Carbone. . . .	47,93
Hydrogène. . .	6,69
Azote.	9,77
Soufre.	35,61

La substance analysée par M. Schlossberger avait été préparée en lavant la levure de bière successivement par l'eau, par l'alcool, à froid et à chaud, enfin par l'éther. Cette substance, blanche et pulvérulente, n'est plus susceptible de déterminer la fermentation, bien que les globules paraissent avoir été peu altérés par l'action de ces dissolvants.

Traitée par une solution de potasse très-étendue, cette substance se dédouble et fournit une *matière azotée*, soluble dans la potasse, et une *matière non azotée*, insoluble.

La *matière azotée* contenue dans l'intérieur des globules, est précipitée de sa solution alcaline par les acides; desséchée à + 100 degrés, elle est d'un jaune de succin, brûle sans résidu, et a pour composition :

Carbone.	55,53
Hydrogène. . .	7,50
Azote.	14,01
Oxygène. . . .	22,96
	100,00

Elle se rapproche de la protéine, et se trouve être presque identique avec une modification de la caséine analysée par M. Mulder.

La *matière non azotée* insoluble, qui constitue l'enveloppe cellulaire des globules, est composée de :

Carbone. . . .	45,45
Hydrogène. . .	6,87
Oxygène. . . .	47,68
	100,00

Traitée par l'acide sulfurique étendu, elle se comporte comme l'amidon et le ligneux, et donne du sucre de raisin.

Le phosphore et le soufre existent en si petite quantité dans le ferment de la levure de bière qu'il a été impossible d'en déterminer le poids.

Pendant que M. Schlossberger était occupé à ces recherches, M. Mulder arrivait de son côté aux mêmes résultats, en constatant que le ferment de la levure de bière purifié se compose d'un principe azoté du genre de la protéine, et d'un principe non azoté appartenant à la classe du ligneux et de l'amidon.

326. — Résultats de la fermentation pendant la panification ; valeur nutritive de la farine et du pain de différents pays ; par le docteur Robert Thomson. (*Philosophical Magazine*, 3e série, volume XXIII, p. 321).

Le docteur Thomson a voulu comparer les produits obtenus, suivant que l'on emploie pour faire le pain de la farine fermentée, comme à l'ordinaire, ou de la farine non fermentée. Dans ce dernier cas, pour avoir un pain léger et de facile digestion, on substituait au *levain* un dégagement d'acide carbonique obtenu dans la masse, en mêlant la pâte avec du carbonate de soude, puis ajoutant la proportion d'acide muriatique nécessaire pour former le sel marin qui sert d'*assaisonnement* habituel. Par ce procédé, ou bien encore en employant comme *levain* un mélange d'alun ammoniacal et de carbonate d'ammoniaque ou de soude, on s'est procuré du pain sans action nuisible sur la santé, agréable au goût, aussi blanc et aussi bien levé que le pain préparé par fermentation.

De ses expériences comparatives, faites sur une grande échelle, le docteur Thomson conclut qu'un sac de farine non fermentée donne 107 pains levés au moyen du carbonate de soude et de l'acide muria-

tique, tandis qu'un même sac de farine fermentée par les procédés ordinaires ne donne que 100 pains du même poids. Cette différence doit être attribuée, suivant l'auteur, à la perte éprouvée par la farine pendant sa fermentation : aussi, pour expliquer cette perte, qui s'élèverait à 7 pour 100, il admet que puisque tout le sucre trouvé par Vauquelin dans la farine (5,61 pour 100) ne suffit pas à l'action du ferment, une certaine quantité de gluten ou d'amidon doit prendre part encore à la décomposition.

Les résultats du docteur Thomson sont contraires à ceux qui ont été consignés jusqu'ici au sujet de la panification, et il est regrettable que l'auteur ne les ait pas appuyés sur des expériences qui établissent exactement l'état de dessiccation des produits.

Le docteur Thomson a déterminé la quantité d'azote contenue dans plusieurs échantillons de pain et de farine de différents pays, et il a déduit de ses analyses la valeur équivalente, comme aliment azoté, de chacun de ces échantillons.

327. — Sur la fermentation butyrique des pommes de terre; par M. SCHARLING (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 313).

Les sons de pommes de terre humides, conservés à une température de 30 à 35 degrés, éprouvent, au bout de deux ou trois jours, une fermentation particulière. On appelle *sons* de pommes de terre les débris de cellules qui restent sur le linge dans lequel on a lavé et exprimé des pommes de terre râpées. En examinant cette fermentation, M. Scharling s'est assuré qu'elle est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'une formation constante *d'acide butyrique.* Il est facile de recueillir cet acide en versant une solution de carbonate de soude sur les sons de pommes de terre, avant leur fermentation.

328. — Mémoire sur l'acide butyrique; par MM. PELOUZE et GÉLIS (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 434).

En reprenant l'étude de la conversion du sucre en acide lactique, sous l'influence des membranes et du caséum, MM. Pelouze et Gélis ont déouvert une transformation curieuse. Ils ont reconnu que le plus souvent, dans les circonstances variées où s'étaient placés les chimistes qui avaient étudié ce sujet avant eux, il se produisait de l'acide butyrique.

Toutes les substances neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées à la préparation de l'acide butyrique ; ainsi les sucres cristallisables et incristallisables, la lactine et la dextrine : la moins coûteuse de ces substances, le sucre de fécule, a été préféré par MM. Pelouze et Gélis. Ils ont opéré de la manière suivante : dans un flacon qui peut indifféremment rester ouvert ou fermé par un tube propre à recueillir les gaz, ils ont introduit 1° une solution de sucre de fécule, marquant de 8 à 10 degrés au pèse-sirop de Beaumé (on peut opérer en une seule fois sur 50 ou 60 kilogrammes de sucre) ; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé ; 3° une quantité de caséum ou de glutine représentant à l'état sec 8 ou 10 pour 100 du poids du sucre contenu dans a dissolution. La craie est préférable à tout autre carbonate soluble dont l'addition exigerait une surveillance difficile : quant au caséum et au gluten, ils peuvent s'employer dans un état quelconque. Le fromage mou, les fromages de Brie, de Marolles, de Gérômé, le gluten récemment préparé, ne fournissent pas de résultats sensiblement différents.

Quant à la marche de l'opération, elle n'est pas moins digne de remarque : le sucre éprouve une première transformation en matière visqueuse, sans mannite ; à celle-ci succède la fermentation lactique, et c'est en dernier lieu que se produit l'acide butyrique.

L'achèvement des métamorphoses exige de six semaines à trois mois. Elles s'accompagnent d'un dégagement de gaz hydrogène et d'acide carbonique en proportions variables. Dans le principe, c'est l'acide carbonique qui abonde ; le mélange ne contient que 10 ou 15 pour 100 d'hydrogène ; plus tard, ce dernier gaz atteint la proportion de 55 et 60 pour 100.

Quant aux produits fixes, ils consistent en butyrate, lactate et acétate de chaux. On y trouve aussi de l'alcool et une matière odorante en trop faible proportion pour être caractérisée. On extrait l'acide butyrique du butyrate de chaux à l'aide du procédé suivant :

On délaie 1 kilogramme de butyrate de chaux dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau, à laquelle on ajoute 300 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique du commerce ; on introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébullition, que l'on maintient jusqu'à ce que l'on ait obtenu environ 1 kilogramme de liquide distillé ; ce liquide est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acides chlorhydrique et acétique. On le met en contact avec du

chlorure de calcium, qui détermine la formation de deux liquides de densités différentes. Celui qui se maintient à la partie supérieure est de l'acide butyrique; le plus dense contient les autres matières.

On enlève le liquide le plus léger et on le soumet à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières portions qui passent dans les récipients sont plus ou moins aqueuses; le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte assez rapidement à + 164 degrés, terme auquel la température reste presque tout à fait stationnaire; c'est un indice que l'acide qui distille est désormais concentré. On le recueille à part, en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne renferme plus qu'une petite quantité d'acide mêlée d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et de butyrate de chaux.

L'acide se débarrasse de l'acide chlorhydrique lorsqu'on le maintient quelque temps à l'ébullition. Il est ensuite distillé de nouveau et recueilli parfaitement pur.

Si l'on y soupçonnait la présence de l'acide acétique, ce dernier se reconnaîtrait d'une manière certaine en saturant par du carbonate de potasse et en distillant avec de l'acide arsénieux. L'acide acétique en proportion minime se décèle par une odeur caractéristique d'alcarsine.

La formule de l'acide butyrique pur se représente par : $C^8H^7O^3, HO$.

Il se confond dans toutes ses propriétés avec l'acide butyrique découvert par M. Chevreul dans les produits de la saponification du beurre.

C'est un liquide incolore, d'une transparence parfaite, très-fluide, d'une odeur qui se rapproche de l'acide acétique lorsque l'acide est en masse, et qui est au contraire d'une rancidité insupportable lorsqu'il est disséminé dans l'atmosphère. Il cristallise en larges lames dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther; il bout à + 164 degrés, et distille sans altération.

Il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois; il est inflammable.

Sa vapeur est acide et brûlante, il attaque la peau à la manière des acides énergiques.

Sa densité est de 0,963 à + 15 degrés.

Il peut dissoudre les corps gras, tels que le suif, l'axonge, les huiles fixes.

L'acide sulfurique n'altère l'acide butyrique que sous l'influence d'une température élevée.

La densité de sa vapeur s'écarte sensiblement de la théorie; le calcul donne 3,09 pour 4 volumes; l'expérience a donné 3,37 comme maximum, 3,23 comme minimum.

Le chlore altère l'acide butyrique; on trouve parmi les produits de l'acide oxalique et un acide chloré.

Le dernier se représente par : $C^8H^5Cl^2O^3$, HO, et peut fournir un éther butyrique chloré : $C^4H^5O + C^8H^5Cl^2O^3$.

Une action plus prolongée du chlore fournit un autre acide chloré solide, différent du précédent qui est liquide.

Le dernier s'exprime par : $C^8H^3Cl^4O^3$, HO.

Il est également susceptible de s'éthérifier avec facilité.

L'iode se dissout dans l'acide butyrique, à chaud, et ne paraît réagir qu'avec difficulté.

Le butyrate de chaux est moins soluble à chaud qu'à froid. Il contient de l'eau de cristallisation qui n'a pas été déterminée.

Sa distillation fournit un produit particulier déjà signalé par M. Chevreul.

Le butyrate de baryte contient 4 équivalents d'eau; il produit à la surface de l'eau les mêmes mouvements que le camphre. Les butyrates de potasse, de chaux, de magnésie sont dans le même cas.

Le butyrate de potasse est déliquescent, il fournit avec les protosels de mercure un précipité analogue à l'acétate de protoxyde.

Le butyrate de plomb se précipite sous forme d'un liquide insoluble; il reste aussi longtemps liquide.

Le butyrate d'argent se laisse laver, et s'analyse avec une grande précision.

Le butyrate de cuivre s'obtient à froid par précipitation, et se redissout dans l'eau bouillante, d'où il cristallise avec 2 équivalents d'eau; il en abandonne un seul par la chaleur.

Le butyrate de magnésie est très-soluble dans l'eau, il contient 5 équivalents d'eau.

Le butyrate d'ammoniaque est déliquescent.

Il suffit de faire un mélange de 100 grammes d'acide butyrique, 100 grammes d'alcool et 50 grammes d'acide sulfurique concentré pour produire instantanément l'éther butyrique qui vient nager à la surface du mélange séparé en deux couches.

La présence de l'eau dans une proportion bien supérieure à celle de l'acide sulfurique n'empêche pas cette éthérification énergique.

On purifie l'éther ainsi obtenu à l'aide de l'eau et du chlorure de calcium. Il est peu soluble dans l'eau; extrêmement soluble dans l'alcool; il bout vers + 110 degrés. Sa densité de vapeur se représente par 4 volumes = 4,04.

Il a pour formule : $C^8H^7O^3$, C^4H^5O. Le butyrate de méthylène se prépare avec la même facilité; il a pour formule : $C^8H^7O^3$, C^2H^3O.

La glycerine elle-même est susceptible de s'unir à l'acide butyrique, sous l'influence des acides énergiques, et de produire ainsi une sorte de matière grasse, que la potasse dédouble en acide butyrique et en glycerine, par une saponification analogue à celle qu'on admet pour la butyrine du beurre.

Cette substance s'obtient lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide butyrique, de glycerine et d'acide sulfurique ou chlorhydrique : on ajoute ensuite de l'eau, qui sépare de la liqueur une huile légèrement jaunâtre, insoluble ou à peine soluble dans l'eau. On obtient cette nouvelle matière dans la proportion de 60 à 70 pour 100 de l'acide butyrique employé. Elle retient toujours de petites quantités d'acides hydrochlorique ou sulfurique.

Le travail de MM. Pelouze et Gélis range l'acide butyrique parmi les composés organiques les plus intéressants et les mieux connus. Son mode de production, parfaitement défini, a comblé des lacunes, écarté des erreurs, et donné une extension très-remarquable aux ressources de la fermentation.

329. — Mémoire sur les fermentations benzoïque, salygénique et phorétinique; par M. BOUCHARDAT (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 601).

Après avoir remarqué que l'amygdaline, la salicine et la phoridzine, déviaient à gauche les rayons de la lumière polarisée, M. Bouchardat a fait usage des propriétés optiques de ces substances et des produits qui en dérivent, pour en suivre les transformations.

Il suffit d'une très-petite quantité de matière azotée pour convertir ces trois substances qui dévient les rayons de la lumière polarisée à gauche, en produits divers inactifs sur la lumière polarisée, et en sucre exerçant la rotation vers la droite, et non intervertible par l'action des acides étendus.

La synaptase réagit d'une manière à peu près semblable dans les trois cas; mais ce qui caractérise les transformations de cet ordre, c'est qu'elles ne paraissent pas s'exercer sous l'influence des globules qui prennent une part si active aux fermentations alcooliques. Il faut ajouter que les sels de cuivre, de mercure, que les essences, la créosote, l'acide prussique et l'éther; en un mot, toutes les substances qui troublent si manifestement la fermentation alcoolique, n'ont que peu ou pas d'influence sur la marche des fermentations benzoïque, salygénique et phorétinique.

330. — Sur les fermentations; par M. Blondeau de Carolles (*Revue scientifique*, t. XVI, p. 468).

M. Blondeau de Carolles assure qu'il est parvenu à convertir directement le sucre en acide acétique par une fermentation spéciale. Voici l'expérience telle qu'il la décrit : on met 500 grammes de sucre de canne en dissolution dans un litre d'eau, puis, après avoir ajouté 200 grammes de fromage blanc ordinaire (caséum impur), on introduit le tout dans un matras auquel on adapte un tube que l'on fait rendre au-dessous d'une éprouvette contenant du mercure. L'appareil ainsi disposé doit être maintenu à une température voisine de + 20 degrés.

Si au bout d'un mois on examine les produits de la fermentation, on reconnaît : 1° qu'il ne s'est pas dégagé de gaz; 2° que le caséum contenu dans le ballon a formé au-dessus de la partie liquide une croûte continue, compacte, recouverte de moisissures de couleur verdâtre et d'une odeur nauséabonde; 3° enfin, que le liquide est devenu très-acide.

La liqueur acide, soumise à la distillation, a laissé un résidu qui ne représentait pas la vingtième partie du sucre employé; ce sucre restant était converti en sucre incristallisable. Quant au liquide distillé, il a été saturé par du carbonate de soude, et les cristaux ainsi obtenus ont été de nouveau soumis à la distillation en présence de l'acide sulfurique. C'est alors que M. Blondeau de Carolles a retrouvé l'acide acétique, si reconnaissable, dit-il, à son action sur l'odorat, et à ce qu'il ne précipite ni les sels de chaux ni ceux de baryte. Il est à regretter que M. Blondeau de Carolles se borne à ces caractères, et ne fournisse aucune indication sur la quantité d'acide acétique réellement produite.

331. — Des excréments de l'aigle ; par M. Vœlckel (*Annalen der physik und chemie v. Poggendorff*, t. LXII, p. 136).

M. Vœlckel fait observer, dans une courte notice, que les excréments de l'aigle contiennent les mêmes substances, et presque en même quantité que le guano.

M. Vœlckel prétend avoir trouvé dans ces excréments 45 pour 100 d'acide urique combiné en partie avec l'ammoniaque.

332. — Analyse du guano africain ; par M. Teschemacher (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIV, p. 394).

Dans un échantillon de guano provenant des côtes d'Afrique, M. Teschemacher annonce avoir trouvé 4 pour 100 d'acide ulmique combiné avec l'ammoniaque et seulement une trace d'acide urique.

Voici les résultats qu'il donne :

Sels ammonicaux volatils. Oxalate, phosphate, ulmate d'ammoniaque et matières organiques contenant 5 pour 100 d'ammoniaque.	25
Sels alcalins fixes, hydrochlorate, sulfate et phosphate de potasse.	11
Phosphate de chaux et phosphate de magnésie. . .	32
Eau.	30
Matières terreuses.	2
	100

333. — Note sur le guano ; par MM. Girardin et Bidard (*Annales de chimie et de physique*, t. X, p. 113).

MM. Girardin et Bidard reportent l'origine du guano à une époque antédiluvienne : il leur semble évident que ce produit n'appartient pas à l'époque actuelle, et que c'est un coprolite ou excrément fossile d'animaux antédiluviens.

Le guano dont ils ont disposé pouvait se séparer mécaniquement en une poudre brune, humide, qui contient une grande quantité de carbonate d'ammoniaque, et en petits graviers blanchâtres qui ne

diffèrent de la poussière précédente que par l'absence totale du carbonate d'ammoniaque.

La poudre paraît un produit d'altération des graviers : ces derniers renferment les substances suivantes :

Urate d'ammoniaque
Oxalate d'ammoniaque
— de potasse
— de chaux
Phosphate d'ammoniaque
— de potasse
— de chaux
— de magnésie
Sulfate de potasse }
Chlorure de potassium } très-peu.
Matière grasse }

MM. Girardin et Bidard ont évalué l'azote d'après la proportion d'acide urique et d'ammoniaque, et ils portent ainsi l'azote à 16,86 pour 100.

MM. Boussingault et Payen n'ont trouvé que 4,97 pour 100 d'azote dans le guano brut, et 5,39 pour 100 dans le guano tamisé.

MM. Girardin et Bidard attribuent cette différence énorme à l'altération plus ou moins avancée du guano, qui peut perdre son azote par la conversion de ses principes azotés insolubles en carbonate d'ammoniaque soluble.

Ils ne s'expliquent pas d'ailleurs sur le procédé à l'aide duquel ils ont dosé l'ammoniaque de l'acide urique (1).

(1) Remarques sur l'analyse du guano de MM. Bidard et Girardin, par MM. Boussingault et Payen (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 237).

MM. Boussingault et Payen présentent les remarques suivantes sur le travail de MM. Bidard et Girardin.

1° Dans un travail qui remonte à 1842, MM. Boussingault et Payen ont signalé un guano dans lequel ils ont trouvé une proportion d'azote très-rapprochée de celle qui est indiquée dans l'analyse de MM. Bidard et Girardin : c'est précisément cette analyse que MM. Bidard et Girardin omettent de citer.

2° Dans ce même travail MM. Boussingault et Payen ont insisté sur les variations que présente la composition du guano.

3° MM. Bidard et Girardin ayant oublié de mentionner si leur guano était desséché ou bien retenait de l'eau hygroscopique, il est difficile de faire entrer leurs résultats dans une comparaison rigoureuse.

334. — Observations sur le guano africain ; par M. W. Francis (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXIV, p. 470).

L'échantillon de guano analysé par M. Francis provenait des environs d'Angra Pequêna, sur les côtes occidentales de l'Afrique, et avait été recueilli dans les parties inférieures d'un dépôt qui n'a pas moins de dix mètres d'épaisseur.

A son arrivée, ce guano, sous forme d'une poudre brune, humide, et mélangée de parties blanches, possédait une forte odeur ammoniacale; on y découvrait facilement, à l'aide du microscope, des plumes brunes et blanches, des fragments de coquilles d'œufs, d'arêtes de poissons, et de nombreux débris végétaux en partie décomposés, présentant cependant encore de la matière verte et des globules d'amidon. La solution aqueuse, fortement ammoniacale, a laissé déposer par évaporation lente des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien. La liqueur filtrée donnait, avec l'acide nitrique, un précipité brun abondant, floconneux, consistant en acide ulmique et extrait. La partie insoluble était d'un jaune sablonneux.

En faisant bouillir ce guano avec une solution de potasse, et précipitant par l'acide hydrochlorique la liqueur filtrée, M. Francis a reconnu que la substance brune ainsi obtenue, et dont le poids est de 5,50 pour 100, se rapproche beaucoup de l'acide ulmique et ne contient seulement que des traces d'acide urique.

La quantité absolue d'ammoniaque s'élève à 9,70 pour 100; elle a été déterminée par la méthode de MM. Varrentrapp et Will, en brûlant un poids connu de guano dans le mélange alcalin de chaux et de soude.

M. Francis a trouvé que ce guano renfermait, en 100 parties :

sels volatils, oxalate d'ammoniaque, chlorhydrate d'ammoniaque, carbonate d'ammoniaque et matières organiques combustibles contenant 5,50 pour 100 d'acide ulmique, acide urique, matière extractive et 9,70 pour 100 d'ammoniaque	42,59
Eau	27,13
Phosphate de chaux et de magnésie	22,39
A reporter	92,11

Report. .	92,11
Résidu insoluble dans l'acide nitrique, sable	0,81
Sels alcalins : phosphates, chlorhydrates et petite quantité de sulfates (potasse)	7,08
	100,00

Le docteur Ure a fait l'analyse du même guano et l'a trouvé composé de :

Matières animales combustibles, dont 3 parties d'acide urique	37,0
Ammoniaque combinée surtout avec l'acide phosphorique, et dont $\frac{4}{10}$ seulement à l'état de carbonate	9,5
Phosphate terreux.	18,5
Terre siliceuse	0,5
Sels alcalins fixes (potasse)	6,0
Eau.	28,5
	100,0

335. — Influence du guano sur la végétation; par M. A. Vogel (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LIX, p. 98).

M. Vogel a fait végéter dans des vases séparés deux individus de *fuchsia fulgens :* l'un fumé avec le guano, se développait avec une rapidité extraordinaire et portait déjà des feuilles et des fleurs, tandis que l'autre, sans guano et dans un sol dont l'auteur n'indique pas la nature, n'avait pas même de bourgeons.

Les cendres de la plante fumée avec le guano renfermait, toutes choses égales d'ailleurs, 41,5 pour 100 de matières solubles dans l'eau, carbonates alcalins mêlés de chlorure de sodium et de sulfate de potasse, 25,4 de carbonate de chaux et 27,1 de carbonate de magnésie ; tandis que les cendres de la plante sans guano ont donné 22 pour 100 de matières solubles dans l'eau, 40 de carbonate de chaux, et 23 de carbonate de magnésie.

En résumé, le guano, en faisant absorber à la plante une quantité considérable de sels solubles dans l'eau, a diminué de près d'un tiers l'absorption de la chaux.

336. — Sur l'existence de l'oxyde xanthique dans le guano; par M. Unger (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 395).

L'oxyde xanthique ne s'était jusqu'à présent rencontré que dans certains calculs urinaires. Ce corps vient d'être trouvé par M. Unger dans le guano. On traite le guano par l'acide chlorhydrique, et on précipite par la potasse caustique; l'oxyde xanthique se dissout dans la solution alcaline, et peut en être séparé par un courant d'acide carbonique. Le corps jaunâtre pulvérulent ainsi obtenu possède toutes les propriétés que MM. Liebig et Wœhler attribuent à l'oxyde xanthique. M. Unger se propose de revenir plus tard sur les combinaisons cristallines que ce corps est susceptible de former.

337. — Analyse de quelques urolites provenant de reptiles; (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 249).

Dans un travail sur les organes génitaux urinaires des reptiles, M. Duvernoy a consigné quelques recherches exécutées par M. Lassaigne; ces recherches portent sur des pierres vésicales de tortues molles.

Deux individus de *Trionix spiniferus* avaient chacun une pierre vésicale. La plus petite de ces pierres, extraite de la vessie de l'un d'eux, qui était une femelle, avait une forme oblongue, 17 centimètres de long, 11 centimètres de large et pesait 0,730 gr. Sa surface est inégale, un peu raboteuse par de légères saillies lamelleuses, et comme criblée de trous ou de pores. Sa couleur est jaune; sa densité, comparée à l'eau, a été trouvée de 1,780 à la température de + 6 degrés centigrades.

Cette dernière détermination est due à M. Lassaigne, qui a fait l'analyse de ce calcul. Sciée dans le sens de sa longueur et de son axe, cette concrétion a montré dans son centre une petite lame nacrée, fragment évident d'une coquille.

Ce fragment, séparé de la matière sédimenteuse qui a été soumise à l'analyse, était jaune verdâtre à l'une de ses faces, et blanc nacré à l'autre.

L'aspect de cette lame indiquait évidemment sa nature; ses réactions chimiques l'ont démontrée surabondamment.

C'est un fragment de coquille ayant servi de noyau au calcul vésical, dont l'analyse a fourni les résultats suivants :

100 parties de cette concrétion ont donné :

Phosphate de chaux.	64,70
Carbonate de chaux.	15,10
Matières organiques et eau. . .	20,20
	100,00

M. Lassaigne a complété cette analyse en recherchant dans quel rapport la chaux et l'acide phosphorique se trouvent dans le phosphate de chaux, ou le degré de saturation de ce sel.

Il résulte de cette expérience que, sur 100 parties de phosphate, il y a :

Acide phosphorique. . . .	53,87
Chaux.	40,13
	100,00

Le second de ces calculs est plus considérable : il pesait 16,950 gr. ; sa forme est ronde, un peu aplatie ; sa couleur, d'un blanc jaunâtre à l'extérieur ; il est blanc à l'intérieur. On distingue dans son agrégation des couches concentriques, peu adhérentes entre elles, très-friables. Les plus extérieures ont montré quelques débris de coquilles.

Sa densité, suivant M. Lassaigne, qui en a fait également l'analyse, est de 1,875.

La composition chimique s'est trouvée très-analogue à celle du premier calcul.

100 parties ont fourni :

Phosphate de chaux.	56,19
Carbonate de chaux.	3,04
Carbonate de magnésie.	1,10
Quartz en grains transparents.	4,76
Sels et matières organiques solubles.	1,91
Matières organiques insolubles dans l'eau. .	13,00
Eau.	20,00
	100,00

Il est à remarquer que l'acide urique, qui fait cependant partie de l'urine des chéloniens, ne figure pas dans ces analyses.

338. — Analyse d'une concrétion animale; par M. Wœhler (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 437).

Klaproth avait, le premier, analysé une substance connue sous le nom de *belugenstein*, qu'il trouva composée de

Phosphate de chaux.	71,5
Eau et albumine.	26,0
Sulfate de chaux.	0,5
	98,0

M. Wœhler vient de reprendre l'analyse de cette substance blanche nacrée qui se rencontre fréquemment dans les pêcheries de la mer Caspienne, et qui paraît être un produit de sécrétion urinaire d'une espèce d'esturgeon (*acipenser huso*).

M. Wœhler l'a trouvée composée de :

Acide phosphorique.	41,34
Chaux.	31,66
Eau.	26,26
Matière organique.	0,74
	100,00

Cette concrétion animale peut donc être représentée par la formule $2CaO + PhO^5 + 5HO$. Un cinquième de l'eau est chassé par une chaleur rouge.

339. — Analyse du fumier; par M. H. Braconnot (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 212).

M. Braconnot a soumis à l'analyse du fumier réduit en masse pâteuse, brune noirâtre, que les cultivateurs désignent sous le nom de *beurre noir*, et auquel ils attribuent une grande puissance fertilisante sur les sols légers.

Cette analyse, exécutée avec un soin remarquable, a donné les résultats suivants :

1°	Eau.	72,20
2°	Carbonate d'ammoniaque, quantité variable indéterminée.	
3°	Azulmate de potasse contenant un peu d'azulmate d'ammoniaque.	1,15
4°	Matière grasse, cireuse, unie à la potasse et à l'ammoniaque.	0,08
5°	Carbonate de potasse.	0,06
6°	Chlorure de potassium.	0,21
7°	Pailles converties en tourbes.	12,40
8°	Matière tourbeuse, très-divisée.	3,63
9°	Carbonate de chaux.	3,30
10°	Phosphate de chaux.	0,45
11°	Sable quartzeux grossier.	3,00
12°	Matière terreuse indéterminée.	3,52
13°	Sulfate et phosphate de potasse. — Traces. .	
		100,00

M. Braconnot est disposé à croire que l'azulmate de potasse concourt activement aux bons effets de ce fumier : cet acide azulmique lui semble identique avec celui qu'on obtient en torréfiant une matière animale dans un vase de fonte, avec une dissolution concentrée de potasse ; il propose d'ajouter ce dernier, préparé directement, à la tourbe qui se rencontre dans un grand nombre de localités, et demeure souvent sans emploi.

340. — Des principes de la terre végétale ; par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 321).

Tous les principes jusqu'à présent connus de la terre végétale, les acides géique, ulmique, humique, crénique et apocrénique, sont, d'après M. Mulder, des corps non azotés, combinés ou susceptibles d'être combinés avec l'ammoniaque et d'autres bases. L'acide apocrénique est évidemment un produit de transformation de l'acide crénique. Il est probable qu'il peut aussi provenir de l'acide humique. C'est ainsi que l'acide nitrique, réagissant sur

l'acide humique, donne naissance à de l'apocrénate d'ammoniaque. Il est plus difficile de démontrer l'origine de l'acide crénique, dont la composition est $C^{24}H^{12}O^{16}$. On y trouve la même quantité de carbone que dans la cellulose, l'amidon, la gomme, le sucre.

Le bois pourri renferme, dès le commencement de la putréfaction, de l'acide crénique, de l'acide apocrénique et de l'acide ulmique. L'acide crénique se décompose au contact de l'air. Cet acide n'existe donc que dans les couches inférieures de la matière putrescible, là où l'air n'a point d'accès.

S'il est vrai que l'acide humique et l'humine proviennent de la cellulose, il faut admettre qu'il se forme d'abord de l'acide ulmique et de l'ulmine, et que ces deux corps se transforment, sous l'influence oxydante de l'air, en acide humique et en humine.

Ulmine et acide ulmique. . . .	$C^{40}H^{14}O^{12}$
Oxygène de l'air.	O^{2}
Humine et acide humique. . . .	$C^{40}H^{12}O^{12}$
Eau.	$H^{2}\ O^{2}$

Enfin, l'acide géique provient de l'acide humique, sous l'influence de l'air :

Acide humique.	$C^{40}H^{12}O^{12}$
Oxygène de l'air.	O^{2}
Acide géique.	$C^{40}H^{12}O^{14}$

Dans la fermentation putride des principes végétaux indifférents, tels que la cellulose, l'amidon, la gomme, le sucre; et dans leur transformation en humine, en ulmine, en acides ulmique, humique, crénique et apocrénique, il y a toujours de l'hydrogène mis en liberté :

5 équivalents de cellulose. . . .	$C^{120}H^{105}O^{105}$
8 équivalents d'acide carbonique.	$C^{8}\ O^{16}$
	$C^{112}H^{105}O^{89}$
Acide ulmique et acide crénique.	$C^{112}H^{38}O^{52}$
	$H^{67}O^{37}$
37 équivalents d'eau.	$H^{37}O^{37}$
	H^{30}

Que devient cet hydrogène? M. Liebig répond que cet hydrogène, ainsi que le carbone des plantes, se combine avec l'oxygène de l'air pour former de l'eau et de l'acide carbonique. Selon M. Mulder, cet hydrogène se combine avec l'azote de l'air contenu dans la terre végétale, pour former de l'ammoniaque qui, par une oxydation prolongée, se change en acide nitrique et en eau.

A ce travail s'en rattache un autre de M. Mulder, intitulé :

De la condensation de l'azote de l'air par la terre végétale et de la nutrition des plantes (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 344).

L'auteur a été conduit, par une série d'expériences, à établir les principes suivants :

1° Sous l'influence de l'eau et de l'air atmosphérique, les corps non azotés peuvent absorber une certaine quantité d'azote et donner, par la distillation sèche, des produits ammoniacaux. L'hydrogène à l'état naissant, qui se dégage des matières organiques, se combine avec l'azote pour former de l'ammoniaque, absolument comme l'hydrogène qui provient de la décomposition de l'eau par la limaille de fer;

2° L'eau de pluie et l'air atmosphérique donnent aux végétaux une nourriture insuffisante. La présence de l'acide ulmique favorise la végétation; l'acide humique la favorise encore davantage;

3° Le charbon et les cendres de bois ne sont pas aussi propres à la végétation que la terre végétale proprement dite.

341. — Expériences sur la fertilisation des terres par les sels ammoniacaux, les nitrates et d'autres composés azotés; par M. Kuhlmann (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1118).

Occupé depuis quelques années d'essais de culture, M. Kuhlmann a fait de nombreuses expériences pour s'assurer jusqu'à quel point l'économie rurale peut trouver dans les produits ammoniacaux des auxiliaires utiles. Des essais tentés dans le courant des années 1841 et 1842 avaient convaincu M. Kuhlmann de l'efficacité de ces sels pour activer la végétation. Il pensait d'ailleurs que, depuis les recherches de MM. Boussingault et Payen, le principe sur lequel repose de pareilles recherches était à l'abri de toute contestation; lorsqu'une communication de M. Bouchardat est venu mettre en doute l'efficacité des solutions ammoniacales. Suivant ce dernier

chimiste, non-seulement les carbonate, nitrate, chlorhydrate, sulfate d'ammoniaque ne fourniraient pas d'azote aux végétaux; mais encore leur dissolution à $\frac{1}{1000}$ agirait comme de véritables poisons lorsqu'elles seraient absorbées par les racines des plantes.

Ces assertions ont engagé M. Kuhlmann à publier ses expériences anciennes après les avoir renouvelées et confirmées en 1843.

M. Kuhlmann a choisi une vaste prairie dont toute la surface était dans les mêmes conditions d'exposition et de fertilité. Le produit de la récolte consistait en foin. L'essai des divers engrais s'est fait sur une surface de trois ares; chacun de ces compartiments était séparé par une bande de même étendue restée sans engrais. Les bandes étaient, en outre, isolées l'une de l'autre par des rigoles. Les expériences ont été faites non-seulement avec différents sels ammoniacaux, mais encore avec le nitrate de soude, la dissolution gélatineuse des fabriques de noir animal, l'urine de cheval et l'engrais flamand.

Le tableau suivant résume les principaux faits que M. Kuhlmann a déduits de son travail :

NUMÉROS.	NATURE de l'engrais employé.	Quantité par hectare.	Prix par 100 kil. transportés sur les terres.	Quantité de foin récolté sans addition d'engrais par hectare.	Quantité de foin supplémentaire due à l'engrais.	Prix du foin par 100 kil.	DÉPENSE.	RECETTE.	Différence exprimant le bénéfice par + et la perte par —.
		kil.	francs.			francs.	fr. c.	fr. c.	fr. c.
1	Chlorhydrat. d'ammoniaque . . .	266	100	4,000	1,716	8	266,00	137,28	—128,72
2	Sulfate d'ammoniaque	266	60	«	1,233	«	159,60	98,64	— 60,96
3	Nitrate de soude.	133	65	«	800	«	86,45	64,00	— 22,45
4	Nitrate de soude.	266	65	«	1,723	«	172,90	137,84	— 35,06
5	Eau ammoniacale des usines à gaz.	litres. 5,400	1	«	2,300	«	54,00	184,00	+130,00
6	Dissolution gélatineuse des fabriques de noir animal.	21,666	75	«	2,493	«	162,49	199,44	+ 37,00
7	Urine de cheval.	21,666	75	«	2,240	«	162,49	179,20	+ 17,20
8	Engrais flamand.	21,666	75	«	3,433	«	162,45	274,64	+112,64

Les résultats obtenus à l'aide des engrais indiqués précédemment, démontrent que la quantité du produit récolté est assez en rapport avec la quantité d'azote contenue dans les sels ammoniacaux.

Le nitrate de soude paraît communiquer à la plante une activité végétative qui lui permet de s'approprier une proportion d'azote très-considérable, indépendamment de celle que peut fournir directement ce sel.

M. Kuhlmann n'a pas fait entrer dans son tableau un essai dans lequel le sulfate de soude sec fut employé en même quantité que le nitrate de soude; bien que la végétation n'en ait reçu aucun accroissement d'activité, cette expérience négative n'en est pas moins digne d'intérêt.

La dissolution gélatineuse a présenté une énergie d'action, qui, comparée à celle du chlorhydrate d'ammoniaque, est en rapport avec l'azote contenu dans ces deux engrais.

M. Kuhlmann pense que dans la végétation, aussi bien que dans la nitrification, le sel ammoniacal n'intervient pas seulement en fournissant son azote à l'acide nitrique et aux principes azotés des plantes, mais qu'il intervient encore comme moyen de transport ou de décomposition. M. Kuhlmann entre à ce sujet dans une discussion qui le conduit à des conclusions précédemment établies déjà par M. Boussingault (1).

Dans un Mémoire lu à l'Académie le 11 septembre 1843, M. Boussingault avait démontré :

1° Que le sulfate et le chlorhydrate d'ammoniaque ne pénètrent pas en nature dans les plantes, et n'agissent comme engrais qu'après leur conversion en carbonate d'ammoniaque;

2° Que les sels ammoniacaux fixes, mêlés avec de la craie lavée et du sable humecté, de manière à donner au mélange la consistance d'une terre meuble et convenablement humide, émettent à l'instant même, à la température ordinaire et à l'ombre, des vapeurs de carbonate d'ammoniaque qu'il est possible de doser. En quelques jours la décomposition des sels ammoniacaux est complète ;

3° Que le chlore renfermé dans les cendres des plantes qui croissent sur les bords de la mer n'est nullement en rapport avec la forte proportion d'alcalis qu'elles contiennent, et que par conséquent la

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1153.

totalité du sodium n'entre pas dans le végétal sous forme de chlorure, mais très-probablement à l'état de carbonate de soude, et cela par suite d'une réaction analogue à celle que fait éprouver le carbonate calcaire aux sels ammoniacaux.

M Schattenmann (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XVII, p. 1128) a aussi reconnu l'efficacité de l'emploi des sels ammoniacaux comme engrais. Ses expériences ont porté sur des végétaux de nature variée, et leur croissance a reçu un amendement très-notable. Le trèfle et la luzerne lui ont pourtant semblé constituer une exception; les sels ammoniacaux n'ont pas produit le moindre effet appréciable sur ces plantes.

342. — Sur le terrain houiller de la Maremma de Toscane; par M. Bunsen (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. XLIX, p. 264).

M. Bunsen a profité d'une excursion aux environs de Monte-Massi et de Monte-Bamboli pour faire quelques observations sur les terrains houillers de ce pays, qui intéresseront beaucoup les géologues.

M. Bunsen a soumis la houille à l'analyse, et l'a trouvée composée de:

Carbone	73,63	74,0
Hydrogène	5,28	4,2
Azote, Oxygène	17,89	17,0
Cendres	3,20	4,1
	100,00	99,3

On voit que la houille de Monte-Massi se rapproche beaucoup par sa composition de la houille de Belestadt, à laquelle M. Regnault a trouvé la composition suivante :

Carbone	75,41
Hydrogène	5,70
Azote, Oxygène	17,91
Cendres.	0,98
	100,00

Il résulte de là que la houille de la Toscane doit être comptée au rang du meilleur combustible de ce genre.

343. — Sur le gaz de houille; par M. Th. Thomson (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXV, p. 161).

Les houilles employées en Angleterre pour la fabrication du gaz d'éclairage sont de qualités fort différentes. C'est ce qui a engagé MM. Thomson et Richardson à faire l'analyse de plusieurs variétés de houilles; indépendamment des cendres, il leur a trouvé des proportions différentes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène.

	Caking.	Cherry.	Splint.	Skate-rigg.	Lesma-hagow.	Monk-land.
Carbone.	87,952	83,025	82,924	76,20	76,25	70,02
Hydrogène	5,239	5,250	5,491	5,44	6,07	5,56
Azote.	1,610	1,610	1,610	1,75	1,61	1,48
Oxygène.	3,806	8,566	8,847	14,47	12,26	14,86
Cendres.	1,393	1,549	1,128	2,14	2,81	8,08
	100,000	100,000	100,000	100,00	100,00	100,00

M. Thomson en déduit les formules suivantes :

Caking . . . $C^{127} H^{53} AzO^{4}$
Cherry . . . $C^{121} H^{46} AzO^{9}$
Splint . . . $C^{120} H^{45} AzO^{10}$
Skaterigg. . $C^{102} H^{43} AzO^{15}$
Lesmahagow $C^{110} H^{59} AzO^{14}$
Monkland. . $C^{111} H^{53} AzO^{18}$

On voit, d'après ce tableau, que la proportion d'oxygène augmente en raison inverse de la proportion de carbone. Le charbon de Newcastle (caking, cherry) qui renferme plus de carbone et moins d'oxygène que le charbon de Monkland, fournit aussi un gaz beaucoup moins éclairant que le dernier.

Les gaz d'éclairage sont classés par M. Thomson suivant leur qualité : le gaz est d'autant meilleur que la proportion d'hydrogène protocarboné qui s'y trouve est plus faible; et la raison en est que le gaz oléfiant augmente dans la proportion même où l'hydrogène carboné diminue.

344. — Recherches chimiques sur les cendres de quelques céréales ; par M. Bichon (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 418).

M. Bichon a fait une analyse comparative des cendres de diverses céréales et du terrain où ces céréales ont été récoltées.

Voici le résultat de cette analyse :

100 parties de cendres de

ont donné :	Froment.	Seigle.	Orge.	Fèves de marais.	Pois.
Silice	2,625	2,425	2,375	4,000	3,000
Oxyde de fer . . .	0, 50	1, 90	1, 93	1, 03	0, 96
Chaux	3, 91	7, 05	3, 36	7, 26	2, 46
Magnésie	12, 98	10, 57	10, 05	8, 81	8, 60
Acide phosphorique	46, 14	51, 81	40, 63	37, 94	34, 57
Acide sulfurique .	0, 27	0, 51	0, 26	1, 34	3, 56
Chlore	—	—	—	1, 48	0, 31
Potasse	6, 43	11, 43	3, 91	20, 82	34, 19
Soude	27, 79	18, 89	16, 97	19, 06	12, 76

Analyse du terrain (entre Clèves et Emmerich) où ces céréales ont été récoltées l'année précédente.

Perte par la calcination	5,30
Silice	71,78
Potasse	2,13
Soude.	2,08
Fer	3,13
Alumine.	7,76
Magnésie	0,96
Chaux	1,51
Acide phosphorique	0,85
Acide sulfurique . .	traces
Chlore	traces
Manganèse	traces
	96,50

345. — Analyse des cendres du sainfoin (*onobrychis sativa*) par M. F. Buch (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 412).

L'auteur néglige de dire combien le sainfoin desséché à + 100 degrés donne de cendres par la calcination.

100 de cendres de sainfoin renferment :

		Déduction faite du charbon et de l'acide carbonique.
Potasse	5,40	6,75
Soude	16,27	20,33
Chaux . . . . , ...	24,82	31,01
Magnésie	6,86	8,57
Chlorure de sodium	1,75	2,18
Acide phosphorique	20,06	25,07
Phosphate de peroxyde de fer	2,65	3,31
Acide sulfurique	1,34	1,68
Acide silicique	0,88	1,10
Acide carboniqne	14,43	—
Charbon	8,22	—
	102,68	100,00

346. — De la composition des cendres de pommes de terre; par A. Vogel (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 245).

D'après M. Vogel les cendres de pommes de terre renferment 17,5 pour 100 de matières insolubles dans l'eau et 28,5 pour 100 de matières solubles.

Les matières insolubles sont des phosphates et des carbonates. Parmi les phosphates, on remarque principalement le phosphate de chaux, des traces de phosphate de magnésie, d'alumine et de peroxyde de fer. Parmi les carbonates, on distingue le carbonate de chaux et une petite quantité de carbonate de magnésie.

Les matières solubles dans l'eau consistent surtout en carbonates, sulfates et phosphates alcalins, mêlés de quelques traces de chlorures métalliques. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que la soude se trouve dans ces cendres en proportion plus grande que la potasse.

Trois analyses ont démontré que la soude l'emporte constamment sur la potasse de 1 pour 100.

La totalité de l'acide phosphorique est de 5,33 pour 100, et celle de l'acide sulfurique de 6,93 pour 100.

Les cendres de pommes de terre ne renferment pas de silice.

347. — Analyse des cendres des graines de chènevis (*Cannabis sativa*) **et de lin** (*Linum usitatissimum*); par M. A. LEUCHTWEISS (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 416).

Les graines de chènevis donnèrent, après l'incinération, 5,60 pour 100 de résidu fixe, et les graines de lin, 4,63 pour 100.

Déduction faite du charbon, 100 parties de cendres pures se composent de :

	Graines de chènevis.	Graines de lin.
Potasse.	21,67	25,85
Soude.	0,66	0,71
Chaux.	26,63	25,27
Magnésie.	1,00	0,22
Peroxyde de fer.	0,77	3,67
Acide phosphorique.	34,96	40,11
Sulfate de chaux.	0,18	1,70
Chlorure de sodium.	0,09	1,55
Acide silicique.	14,04	0,92
	100,00	100,00

348. — Analyse des cendres des glands du chêne; par M. KLEINSCHMIDT (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 417).

Avant de les incinérer, les glands peuvent être privés de leur enveloppe corticale (périsperme). Les cendres produisent une vive effervescence avec les acides, elles donnent pour 100 parties,

		Déduction faite du charbon et de l'acide carbonique :
Potasse.	51,73	64,64
Chaux. . . . , ...	3,92	4,89

Magnésie.	4,45	5,57
Chlorure de sodium.	0,78	0,98
Phosphate de peroxyde de fer. . .	2,09	2,61
Sulfate de chaux.	3,79	4,73
Acide phosphorique.	12,50	15,62
Acide silicique.	0,77	0,96
Acide carbonique.	14,26	—
Charbon.	4,28	—
	98,57	100,00

349. — Analyse des cendres des semences du pinus picea, du pinus sylvestris et du milium sativum; par M. Poleck (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 414).

La solution aqueuse des cendres des semences du pin présente une réaction neutre avec les couleurs végétales. Elle est précipitée en jaune par le nitrate d'argent, tandis que la solution des cendres de millet est précipitée en blanc.

La première contient donc des phosphates tribasiques et la dernière des phosphates bibasiques.

100 parties de ces différentes cendres ont donné, déduction faite du charbon :

	Pinus picea.	Pinus sylvestris.	Milium sativum.
Potasse.	21,75	22,37	9,58
Soude.	6,76	1,26	1,31
Chaux.	1,54	1,86	0,61
Magnésie. . . .	16,79	15,09	7,66
Peroxyde de fer.	1,31	3,01	0,63
Acide phosphorique.	39,65	45,95	18,19
Sulfate de chaux.	—	—	0,60
Chlorure de sodium.	0,57	—	1,43
Silice.	11,71	10,44	59,63

350. — Analyse des cendres de quelques espèces de bois; par M. Bœttinger de Heilbronn (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 406).

100 parties de cendres du *fagus sylvatica* (de Neufchâtel en Suisse) ont donné :

		Déduction faite de l'acide carbonique, du charbon et du sable :
Potasse	11,80	15,80
Soude	2,15	2,76
Chaux	47,25	60,35
Magnésie	8,42	11,28
Peroxyde de fer	0,60	1,84
Acide phosphorique	2,29	
Phosphate de chaux	—	3,90
Acide sulfurique	1,01	—
Sulfate de chaux	—	2,30
Silice	1,09	1,46
Chlore	0,10	—
Chlorure de sodium	—	0,21
Acide carbonique	24,85	—
Charbon et sable	0,78	—
	100,34	99,90

Pinus sylvestris (du voisinage de Giessen). L'arbre était malade. 2,93 gr. de bois desséché à 100 degrés ont donné 0,004 gr. de cendres, soit 0,143 pour 100. Ces cendres se composaient de :

		Déduction faite du charbon, acide carbonique et sable :
Potasse	2,29	2,79
Soude	13,69	15,99
Chaux	26,09	30,36
Magnésie	16,24	19,76
Oxyde de maganèse	14,94	18,17

Silice.	2,50	3,04
Phosphate de peroxyde de fer. .	4,29	5,10
Acide sulfurique.	1,60	—
Sulfate de chaux.	—	3,31
Chlore.	0,74	—
Chlorure de sodium.	—	1,48
Acide carbonique.	12,50	—
Charbon.	6,03	—
	99,91	100,00

Autre *pinus sylvestris* (du voisinage de Giessen). L'arbre était malade. 4,203 gr. de bois desséché à 100 degrés, ont donné 0,008 gr. de cendres, soit 0,190 pour 100 contenant :

		Déduction faite du charbon et de l'acide carbonique :
Potasse.	0,72	0,93
Soude.	12,30	14,59
Chaux.	27,87	33,99
Magnésie.	15,45	20,00
Oxyde de manganèse. . . .	5,88	7,61
Oxyde de fer.	5,97	—
Peroxyde de fer.	—	7,73
Phosphate d'oxyde de fer. .	1,76	—
Phosphate de peroxyde de fer.	—	2,28
Acide sulfurique.	2,28	—
Sulfate de chaux.	—	5,05
Chlore.	1,18	—
Chlorure de sodium. . . .	—	2,52
Acide carbonique.	14,40	—
Charbon.	8,55	—
Silice.	4,07	3,27
	100,43	97,97

Pinus larix (melèze). 100 de bois séché à + 100 degrés ont donné 0,322 de cendres se composant pour 100 parties :

		Déduction faite de l'acide carbonique, du charbon et du sable :
Potasse.	10,88	15,24
Soude.	5,53	7,27
Chaux.	19,31	25,85
Magnésie.	7,49	24,50
Oxyde de manganèse. .	9,65	13,51
Phosphate de peroxyde de fer.	4,41	6,18
Acide sulfurique. . . .	1,22	—
Sulfate de chaux. . . .	—	2,91
Chlore.	0,40	—
Chlorure de sodium. .	—	0,92
Silice.	2,57	3,60
Acide carbonique. . .	22,15	—
Charbon. . , ...	7,49	—
	91,10	99,98

351. — Recherches sur les substances inorganiques des végétaux ; par MM. Will et Fresenius (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 363).

On a essayé de diviser les cendres des végétaux en trois groupes : 1° Cendres où prédominent les carbonates alcalins et terreux. A ce groupe appartiennent tous les végétaux riches en sels formés par des acides organiques qui, par l'incinération, donnent naissance à des carbonates.

2° Cendres où prédominent les phosphates alcalins et terreux. Les céréales appartiennent à ce groupe.

3° Cendres où prédomine la silice. Les graminées, les équisétacées sont dans ce cas.

Cette classification n'est point rigoureuse, car il y a beaucoup de végétaux dont les cendres semblent former la transition d'un groupe à l'autre.

MM. Will et Fresenius se croient en droit de conclure de leurs

recherches, que les légumineuses, les crucifères, les conifères, accumulent dans leurs semences des phosphates tribasiques, tandis que les céréales et quelques urticées n'accumulent que des phosphates bibasiques. Les semences d'autres végétaux (glands, fênes, châtaignes, etc.), renferment, à côté des phosphates, des sels formés par des acides organiques.

Ces recherches analytiques des cendres ont été en grande partie entreprises dans le but de confirmer les principes établis par M. Liebig dans sa *Chimie appliquée à l'agriculture et à la physiologie.*

352. — Recherches sur la composition élémentaire des différents bois, et sur le rendement annuel d'un hectare de forêts; par M. E. Chevandier (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. X, p. 129).

Les recherches de M. Chevandier se trouvent réunies dans un rapport de M. Dumas (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 283); nous en reproduisons littéralement tous les termes.

Parmi les questions que M. Chevandier s'est proposé d'examiner, celle dont il est venu entretenir l'Académie, a pour but :

1° De faire connaître la valeur réelle d'un stère de bois de diverses essences, ramené à ses éléments;

2° D'apprécier la production annuelle d'un hectare de forêts en carbone, hydrogène, azote, etc., sous la forme de produits exportables.

Convaincu de l'importance de ces déterminations, tant au point de vue industriel et forestier qu'au point de vue de la physique du globe, l'auteur n'a rien négligé pour en assurer l'exactitude.

La première partie du travail, exécutée dans la forêt, a consisté à mesurer et à peser 600 stères de bois de diverses essences, pris dans des conditions diverses aussi de sol, d'exposition et d'âge.

On a donc formé ainsi un premier tableau renfermant le poids de chacun des stères sur lesquels on se proposait d'opérer.

Mais comme les bois, au moment de la coupe, pourraient contenir des quantités d'eau variables, on prélevait sur chacun des stères trois bûches qui étaient elles-mêmes pesées avec soin et numérotées.

Toutes les bûches ayant été réunies dans une étuve, on les a soumises pendant six semaines à l'action d'une température de 30 à 40 degrés, en les changeant de place de temps à autre. Par ce moyen

elles ont été ramenées à un état hygrométrique tellement uniforme que divers échantillons d'une même essence sortant de l'étuve et séchés, dans le vide, à 140 degrés, éprouvaient une perte de poids qui ne variait pas au delà de $\frac{1}{2}$ pour 100 ou environ.

Les bûches étant pesées à cet état, il est devenu facile de corriger le poids primitif du stère auquel chacune d'elles appartenait, et de le ramener à l'état uniforme et comparable auquel le séjour à l'étuve avait porté tous les échantillons.

Restait à savoir alors combien chacun de ces stères de bois renfermait de carbone, d'hydrogène, d'azote et de cendres.

Par des raisons particulières à la méthode analytique adoptée par l'auteur, il a préféré faire ses analyses sur des bois desséchés à 140 degrés dans le vide. Il a d'ailleurs déterminé le carbone, l'hydrogène, et l'azote, par les procédés ordinaires. Les cendres ont été dosées par une simple combustion à l'air.

En général, les bois de même essence lui ont fourni des résultats identiques. Il a donc pu conclure de ce premier ensemble de faits la valeur absolue du stère des divers bois pris dans les conditions dans lesquelles il a opéré.

Pour arriver à la détermination du rendement moyen d'un hectare de forêt, il fallait quelque chose de plus ; car indépendamment du bois en stères, la forêt fournit, au moment des coupes, des fagots dont il fallait nécessairement tenir compte. On a donc recueilli des échantillons qui ont été soumis aux mêmes épreuves que les bois.

A l'aide de cet ensemble de renseignements, l'auteur est parvenu aux résultats suivants :

Le poids moyen du bois séché à 140 degrés, produit par hectare dans les forêts qui ont été l'objet de son expérience, est de 3 650 kilogrammes par année.

Le carbone contenu dans ce bois s'élève à 1 800 kilogrammes environ ; d'où l'on peut tirer quelques rapprochements importants.

En effet, un prisme d'air d'un hectare de base, en admettant la teneur moyenne de $\frac{6}{10000}$ d'acide carbonique en poids, contient environ 16 900 kilogrammes de carbone ; de telle sorte que si une forêt était forcée de vivre aux dépens du prisme d'air qui la couvre, elle en épuiserait tout le carbone en neuf années.

D'un autre côté, l'expérience ayant appris que chaque homme adulte devant brûler à peu près 300 grammes de carbone par jour pour satisfaire aux besoins de sa respiration, il devient facile d'en

conclure que 1 hectare de forêts détruit l'acide carbonique développé chaque jour par quarante hommes, et qu'elle fixe les 12 kilogrammes de carbone qu'ils ont brûlé.

La végétation de nos forêts qui, à ces points de vue, semble douée d'une énergie remarquable, paraîtra bien lente, au contraire, si l'on ajoute que, dans l'espace de cent années, elles ne pourraient fixer que la dose de carbone précisément suffisante pour produire une couche de houille de 16 millimètres d'épaisseur à la surface du sol qui les alimente, en admettant même que le carbone appartenant au bois se retrouvât tout entier dans la houille. Les géologues qui avaient déjà essayé ces sortes de calculs, et qui en avaient tiré à peu près les mêmes nombres, trouveront dans les expériences de M. Chevandier une base solide pour leurs raisonnements.

Ces expériences démontrent d'ailleurs combien il serait curieux et important de tenter, soit au Brésil, soit dans quelque autre portion de l'Amérique, des essais analogues sur des forêts favorisées par cette vive lumière, cette chaleur constante et cette humidité qui excitent si puissamment la végétation tropicale. C'est là seulement sans doute que nous pourrons prendre une juste idée de la marche de la végétation dans les forêts de l'ancien monde.

M. Chevandier s'est assuré que tous les bois renferment, indépendamment de l'eau ou de ses éléments, une notable quantité d'hydrogène en excès, dont il estime la production à 26 kilogrammes par hectare et par année, ce qui revient à dire que chaque hectare de forêts décompose sensiblement 150 kilogrammes d'eau annuellement pour en fixer l'hydrogène. Toutes les expériences viennent donc confirmer le rôle réducteur des plantes et démontrer le pouvoir qu'elles possèdent de décomposer l'eau.

L'azote que renferme le bois s'y montre constamment aussi, et ne s'élève pas à moins de 30 kilogrammes par hectare et par année. Or, comme cet azote s'y trouve à l'état de matières azotées analogues à la fibrine ou à l'albumine, on voit que chaque hectare de forêts ne produit pas moins de 200 kilogrammes de ces matières. On voit, de plus, que le bois n'en renferme guère moins de 6 à 8 pour 100 de son poids, circonstances qui expliquent assez comment tant d'insectes peuvent vivre aux dépens des matières animales contenues dans les bois, et comment aussi il suffit d'empoisonner ces matières animales, ou de les rendre indigestibles, pour assurer la conservation des bois.

Les cendres contenues dans le bois exporté de 1 hectare de forêts, chaque année s'élèvent à 50 kilogrammes au moins; leur nature sera l'objet d'un travail spécial dont l'auteur s'occupe en ce moment.

353. — Recherches sur l'influence de l'eau sur la végétation des forêts (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 167).

M. Chevandier s'est proposé, dans ce travail, d'apprécier la relation qui paraîtrait exister entre la quantité des eaux sous l'influence desquelles la végétation s'accomplit et celle des produits obtenus.

Est-il possible de déterminer l'accroissement des forêts dans des circonstances telles que les conditions relatives aux eaux se trouvent seules variables, tandis que les autres conditions de sol, d'exposition, de climat, etc., seraient identiques? M. Chevandier le pense; il déduit comme moyennes d'expériences nombreuses des chiffres qui attribuent à l'eau l'influence la plus marquée; ainsi l'accroissement annuel des sapins peut être représenté :

Dans les terrains fangeux, par 1 kilogramme (un peu moins).
Dans les terrains secs. . . . . 3 kilogrammes (un peu moins).
Dans les terrains arrosés. . . . 20 kilogrammes (environ).

En exprimant, par leur valeur en argent, les différences que présentent les arbres développés dans les trois conditions indiquées précédemment, on trouve qu'au bout de cent ans un arbre peut valoir 1 franc 50, ou 7 francs, ou 85 francs.

M. Chevandier développe, dans son travail, les conditions qu'il veut exprimer par les trois dénominations de terrains fangeux, secs et arrosés; il fournit ensuite des indications utiles sur les moyens de réaliser les conditions les plus favorables, sous le rapport des eaux, à l'accroissement des forêts.

354. — Sur la respiration des plantes; par M. William Hasledine Pepys (*Lu à la Société royale de Londres*, 25 mai 1843; *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXIII, p. 378).

M. William Hasledine Pepys a tiré de ses expériences nombreuses les conclusions générales suivantes :

1° Les feuilles bien portantes absorbent le carbone de l'acide carbonique atmosphérique, et dégagent de l'oxygène. Cette action est

déterminée sous l'influence de la lumière; mais elle peut continuer, quoique lentement, dans l'obscurité;

2° Les feuilles n'exhalent jamais d'acide carbonique dans leur état de santé;

3° Le fluide si abondant exhalé par les plantes pendant la végétation est de l'eau pure ne contenant pas traces d'acide carbonique;

4° Dans une atmosphère artificielle contenant de l'acide carbonique, les premières portions de cet acide sont décomposées par les plantes avec plus de rapidité que les dernières; comme si leur *appétit* pour cette *nourriture* avait diminué par la *satiété*.

355. — Action de l'iode sur les végétaux vivants; par M. Robin Massé (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 1188).

L'iode est peu favorable à la végétation; il est absorbé néanmoins, et communique à certaines parties de la plante des colorations diverses.

356. — De l'action des composés solubles ferrugineux sur la végétation; par M. Gris (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 679).

L'auteur s'est proposé pour objet principal d'étudier l'action du sulfate de fer sur l'étiolement des végétaux. Il conclut de ses expériences que ce sel est un engrais stimulant, qu'il ne présente point de danger dans son emploi bien entendn, et que son effet est manifeste sur le principe colorant de la feuille.

357. — Recherches chimiques sur la maturation des fruits; par M. E. Frémy (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 784).

M. Frémy annonce qu'il a voulu déterminer en premier lieu l'influence que les éléments de l'air peuvent exercer sur le développement des fruits; c'est dans cette intention qu'il a enduit des poires, des prunes et des groseilles de couches de gomme ou de vernis. Cette application arrête le développement du fruit. Rapprochant cette expérience de celle de M. Bérard, qui a reconnu que des fruits placés dans l'air atmosphérique transforment rapidement l'oxygène en acide carbonique, et qu'ils ne peuvent mûrir dans des flacons

remplis d'azote, d'hydrogène ou d'acide carbonique, M. Frémy « ajoute : « La seule conséquence importante à tirer des expériences « qui précèdent, c'est que la respiration et la transpiration des fruits « sont deux fonctions indispensables pour leur développement. »

M. Frémy a ensuite déterminé la nature des gaz qui se trouvent dans les fruits, « pour ne négliger, dit-il, aucune des questions « qui se rapportent à la respiration des fruits. »

Les fruits, réduits en fragments, ont été introduits dans un ballon rempli d'une solution saturée de sel marin. Le volume des gaz n'a jamais dépassé la moitié du volume du fruit. Les fruits mûrs ne contiennent que de l'azote et de l'acide carbonique; les fruits verts contiennent en outre de l'oxygène, de 2 à 10 pour 100.

M. Frémy a broyé une poire qui, depuis plusieurs jours, fournissait de l'acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'air : il a vu qu'à partir du moment où les cellules avaient été broyées la production d'acide carbonique était suspendue. M. Frémy pensait s'assurer ainsi que la transformation de l'oxygène en acide carbonique dépendait de l'organisation du fruit plutôt que de l'existence d'un ferment.

M. Frémy a reconnu ensuite que les grains de raisin contiennent de l'acide tartrique d'une manière appréciable lorsqu'ils ne pèsent encore que 5 milligrammes : il a reconnu également qu'on arrête la formation du sucre dans les fruits en arrosant un arbre avec des dissolutions alcalines; cette expérience lui fait entrevoir la possibilité d'opérer des réactions chimiques dans l'intérieur des végétaux, sans détruire leur organisation; il espère démontrer bientôt que la chimie peut tirer un grand parti de ce genre d'expériences.

Les fruits mûrs conservés à une température de + 15 degrés entrent dans une période de transformation rapide que M. Frémy considère, avec M. Couverchel, comme une décomposition; on arrête cette transformation par des couches de vernis; on l'accélère au contraire en facilitant l'accès de l'air.

Comme la production des carbonates qui se trouvent contenus dans les végétaux intéresse la physiologie végétale et animale, M. Frémy a voulu déterminer d'une manière précise les circonstances qui peuvent opérer cette transformation.

Il résulte d'un grand nombre d'expériences tentées par ce chimiste que toutes les matières azotées, d'origine animale ou végétale, peuvent, en se décomposant à l'air, sous l'influence d'une

température de + 25 degrés transformer des sels organiques en carbonates. Ainsi, un mélange de sang et d'acétate de chaux ou de baryte laisse déposer en quelques jours des carbonates de ces bases. La production des carbonates, dans ces circonstances, peut, suivant M. Frémy, servir à expliquer la présence du carbonate de chaux dans certaines parties de l'organisation végétale et animale : il se demande surtout si ce n'est point la cause de la présence du carbonate de chaux dans les os. Cette dernière question sera traitée dans un Mémoire spécial.

358. — Sur la distribution des substances minérales dans les différents organes des plantes; par M. A. Vogel (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 139).

M. Vogel a entrepris quelques recherches dans le but de s'assurer si les différents organes des plantes donnent aussi des quantités différentes de cendres. Les expériences faites sur une espèce de poirier (*pyrus spectabilis*) ont fourni les résultats suivants :

Cendres de la tige :

Carbonates alcalins	4,6
Carbonate de chaux	82,2
Carbonate de magnésie	4,9
Phosphate de chaux et de magnésie	8,8
	100,5

Cendres des feuilles :

Carbonates alcalins avec traces de chlorure de sodium. Sulfate de potasse et phosphates alcalins	6,8
Carbonate de chaux	72,9
Carbonate de magnésie	9,76
Phosphate de chaux et de magnésie	10,50
	99,96

Cendres des fruits :

Carbonates alcalins	19,0
Phosphates alcalins	14,1
Carbonate de chaux	37,0

Carbonate de magnésie.	5,52
Phosphate de chaux et de magnésie.	18,6
Acide silicique.	3,7
	97,92

Ces résultats ont conduit M. Vogel à conclure 1° que les sels fixes solubles augmentent de près de huit fois leur poids, depuis la tige jusqu'au fruit; 2° que les phosphates augmentent de quatre fois leur poids, et que cette augmentation se fait aux dépens des carbonates, qui, de 86 pour 100 dans la tige, diminuent jusqu'à 45 pour 100 dans les fruits.

M. Vogel reconnaît lui-même que le petit nombre d'analyses qu'il a faites est insuffisant pour établir une loi générale sur la distribution des substances minérales dans les différents organes des végétaux.

359. — Mémoire sur la végétation considérée sous le point de vue chimique; par MM. Calvert et Ferrand (*Ann. de chim. et de phys.*, 3ᵉ série, t. XI, p. 477).

Après des considérations très-étendues sur la végétation, les auteurs arrivent à l'analyse de l'air contenu dans les gousses du baguenaudier. On y trouve jusqu'à 3 pour 100 d'acide carbonique, et la proportion de ce dernier gaz est plus forte la nuit que le jour; à onze heures du soir, cette proportion a été trouvée de 2,74 pour 100, et de 1,41 seulement au moment où la lumière présentait son maximum d'action.

Quant à l'oxygène, il augmente ou diminue en sens inverse de l'acide carbonique dans des proportions à peu près corrélatives: on voit que ces limites de variation sont fort restreintes.

L'air contenu dans différentes tiges, telles que *Heracleum sphondylium, Angelica archangelica, Sonchus vulgaris, Ricinus communis, Dahlia variabilis, Arundo donax*, a fourni des proportions d'acide carbonique variables de 1,3 à 4,6 pour 100. Le jour et la nuit n'ont pas apporté des changements notables dans la quantité du gaz. Quant à l'oxygène, il a varié de 16,8 pour 100 à 20,4.

Les auteurs de ce travail espèrent, en outre, avoir démontré l'existence de l'ammoniaque à l'état de gaz dans les végétaux.

360. — Recherches sur la composition chimique du parenchyme pulmonaire et des tubercules ; par M. FÉLIX BOUDET (*Journ. de pharm.*, 3e série, t. VI, p. 335).

L'eau bouillante fournit une liqueur gélatineuse aux dépens du tissu pulmonaire : l'eau froide, agissant à travers un nouet, en sépare de l'albumine, que la chaleur coagule, puis de la caséine ou une substance analogue, que les acides précipitent, après que le coagulum formé par la chaleur a été séparé sur un filtre. Le parenchyme pulmonaire épuisé par l'eau laisse dans le nouet une matière qui rappelle les propriétés de la fibrine.

L'alcool et l'éther sulfurique séparent encore du poumon :

De la graisse non saponifiée ;

Des acides oléique et margarique libres ;

De l'oléate et du margarate de soude ;

Des matières extractives ;

Une substance analogue à l'acide cérébrique ;

Et de la cholestérine dans la proportion d'un demi-centième du poumon desséché.

Le rapport de l'eau à la substance desséchée est de 82 pour 100. Les cendres forment environ 1 centième du poumon humide. Elles contiennent 78 pour 100 de sels solubles.

Dans un cas qui ne s'est présenté qu'une seule fois, les cendres laissées par le poumon calciné contenaient du cuivre dont tous les caractères ont été constatés par M. Boudet. Le tissu du poumon renferme tous les principes signalés dans la chair musculaire par MM. Berzélius et Braconnot; il contient, en outre, des acides oléique, margarique et cérébrique, ainsi que de la cholestérine.

Les tubercules pulmonaires examinés par M. Preuss avaient fourni une énorme proportion de cholestérine, 4,94 pour 100 de tubercules desséchés.

M. Boudet y a constaté la présence de cette énorme quantité de cholestérine ; il y a retrouvé aussi la gélatine, la fibrine, l'albumine, la caséine, les acides oléique, margarique et cérébrique ; les cendres renferment principalement du chlorure de sodium et du phosphate de chaux, et contiennent, en outre, un peu de carbonate et de sulfate de chaux et de soude, de la silice et de l'oxyde de fer.

Un foie gras comparé à un foie sain, a offert les proportions relatives qui suivent :

	Foie gras.	Foie sain.
Eau.	55,15	76,39
Matière animale à + 100 degrés. . .	13,32	21,00
Graisse légèrement acide.	30,20	1,60
Cholestérine.	1,33	0,17
Matières extractives solubles dans l'éther.		0,84
	100,00	100,00

Les tubercules retirés des ganglions bronchiques et mésentériques cèdent aux dissolvants les mêmes principes que ceux du poumon.

Les indications précédentes portent sur les tubercules à l'état de crudité; les tubercules en voie de ramollissement contiennent avec les mêmes principes une proportion de caséine plus forte.

Quant aux tubercules crétacés, ils offrent une constitution particulière très-remarquable. On sait que la partie franchement calcaire se trouve ordinairement au centre du tubercule ; cette partie, détachée avec soin des matières environnantes, n'a perdu que 1 pour 100 par la dessiccation.

Un gramme de cette substance tuberculeuse calcaire se trouve composé de :

0,701 de sels solubles;
0,295 sels insolubles.

La partie soluble consistait en :

Chlorure de sodium.	0,280
Phosphate de soude.	0,282
Sulfate de soude	0,137

Les concrétions calcaires des ganglions bronchiques offrent la même composition.

Dans d'autres analyses, la proportion des sels solubles, moins forte que dans l'exemple qui vient d'être cité, l'a néanmoins toujours emporté sur la proportion des sels insolubles.

361. — Nouvelle méthode d'analyse du sang; par M. Figuier (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XI, p. 503).

Le sang est battu à sa sortie de la veine, et la fibrine, ainsi séparée, est dosée comme dans la méthode de M. Dumas. Le sang, défibriné, est pesé et donne la relation de la fibrine avec la masse totale des autres éléments. M. Figuier prend alors 80 ou 90 grammes du sang qui a subi cette première opération de battage, et il y ajoute deux fois son volume d'une solution de sulfate de soude, marquant 16 à 18 degrés de l'aréomètre de Baumé. La présence de la dissolution saline opère une séparation complète des globules qui peuvent alors se recueillir sur un filtre pesé d'avance et mouillé avec la solution de sulfate.

On sépare ensuite les globules de la dissolution saline qui les humecte; en les chauffant à + 90°, ils se coagulent aussitôt, et l'on peut les débarrasser du sulfate de soude, en plongeant deux ou trois fois le filtre qui les contient dans l'eau bouillante renouvelée.

Quant à l'albumine du sérum, on la coagule par l'ébullition du liquide dans lequel elle demeure dissoute à froid. On la rassemble ensuite sur un linge fin, on la lave, puis on la pèse.

La proportion d'eau s'évalue en évaporant, au bain-marie, 20 ou 25 grammes de sang tel qu'il s'échappe de la veine.

M. Figuier ne cite pas les expériences à l'aide desquelles il a dû s'assurer que les globules et l'albumine, ainsi coagulés, en présence d'une solution saline concentrée, n'en retenaient rien, et conservaient, sans variation, les sels qui s'y trouvaient normalement.

En examinant les globules sanguins avec un soin nouveau, M. Figuier espère y avoir reconnu l'existence de trois matières distinctes: 1° l'hématosine ou principe colorant; 2° l'albumine; 3° la fibrine.

La matière colorante s'obtient en traitant à chaud, par l'alcool ammoniacal, les globules isolés au moyen du sulfate de soude.

Les mêmes globules, délayés dans l'eau, donnent une liqueur qui, filtrée et traitée par l'alcool ou par la chaleur, se coagule à la manière des liqueurs albumineuses.

Lorsque la quantité d'eau est ajoutée aux globules, dans une proportion déterminée, on trouve, au bout de douze heures, un dépôt de matière rouge, qui présente après son lavage tous les caractères de la fibrine.

362. — Sur la constitution de l'urine des hommes et des animaux carnivores, par M. J. Liebig (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. L, p. 161).

M. Liebig s'est d'abord occupé de déterminer l'acide qui se décèle dans les urines de l'homme et des animaux carnivores. L'acide lactique, dont la présence ne lui semble pas appuyée sur des preuves incontestables, a toujours échappé aux recherches qu'il a tentées sur l'urine fraîche. Il est vrai qu'il s'est borné à saturer l'acide des urines, tantôt par la baryte, tantôt par la magnésie ; et comme le lactate de ces bases pouvait produire, par double échange avec le phosphate de soude et de potasse, du lactate de soude et de potasse, tandis qu'il se précipiterait du phosphate insoluble de magnésie ou de baryte, il n'est pas étonnant que M. Liebig n'ait retrouvé en dissolution, dans les urines, ni baryte ni magnésie : aussi ajoute-t-il lui-même que ces réactions ne peuvent décider de l'absence de l'acide lactique.

Il a eu recours à la putréfaction pour résoudre ce problème : l'acide lactique, qui résiste à la putréfaction des urines, ne se rencontre jamais dans les urines putréfiées ; mais les acides benzoïque et acétique s'en séparent avec facilité.

Ces acides ne semblent pourtant pas exister primitivement dans l'urine fraîche ; l'acide benzoïque dérive de l'acide hippurique, et l'acide acétique d'une matière particulière.

Ces faits, indiqués en partie par Proust, sont établis avec grand soin par M. Liebig.

Il a vainement distillé l'urine fraîche avec différents acides pour en éliminer l'acide acétique : quant à l'acide hippurique, il se constate de la manière suivante :

L'urine récente est évaporée au bain-marie en consistance sirupeuse, additionnée d'une petite quantité d'acide hydrochlorique, et agitée avec un volume égal au sien d'éther, qui dissout l'acide hippurique. Ordinairement il arrive que le mélange ne se sépare pas, la liqueur emprisonne l'éther dans sa mousse ; mais la séparation de l'éther a lieu sur-le-champ si, après avoir abandonné le mélange à lui-même pendant une heure, on y ajoute $\frac{1}{20}$ de son volume d'alcool ; dans ce cas, la mousse disparaît, et la liqueur se sépare en deux couches : la supérieure, plus légère, contient l'acide hippu-

rique, et renferme aussi de l'urée dissoute à la faveur de l'alcool ajouté. On enlève avec précaution, à l'aide d'un siphon, et on agite avec de petites quantités d'eau qui dissolvent l'alcool et l'urée, tandis que l'acide hippurique reste en dissolution dans l'éther. On l'obtient cristallisé par l'évaporation; il est coloré, mais quelques traitements par le charbon le donnent en longs prismes brillants et transparents.

L'urine putréfiée a été débarrassée du carbonate d'ammoniaque par l'évaporation, puis traitée par l'acide sulfurique et distillée. M. Liebig a obtenu ainsi assez d'acide acétique pour préparer plusieurs onces d'acétate de plomb. En saturant cet acide par l'oxyde de plomb, on obtient en même temps une quantité considérable de précipité blanc qui consiste en benzoate de plomb pur. L'acide benzoïque s'est retrouvé dans toutes les urines examinées par M. Liebig; comme l'acide benzoïque se convertit dans l'économie animale en acide hippurique, et comme ce dernier a été séparé en nature par M. Liebig, l'origine de l'acide benzoïque ne paraît faire aucun doute; il se forme aux dépens de l'acide hippurique, qui paraît exister à peu près dans les mêmes proportions que l'acide urique.

La source qui donne naissance à l'acide acétique est moins certaine : M. Liebig admet qu'il se trouve en combinaison intime avec quelque substance particulière, qui se sépare à la suite de la putréfaction. Cette substance complexe serait-elle identique avec la matière colorante de l'urine? aucune expérience ne le démontre. Dans tous les cas, lorsque l'urine putréfiée et évaporée reçoit de l'acide sulfurique, il s'en sépare au bout de quelque temps un corps huileux de couleur noire, soluble dans l'alcool et dans les alcalis, tant que la masse n'a pas été soumise à la distillation. Cette matière, décrite par Proust, peut provenir tant de la destruction de l'acide hippurique que de la substance propre à engendrer l'acide acétique.

Après avoir exposé sur l'urine les faits remarquables qui précèdent, M. Liebig se livre à des discussions physiologiques très-étendues. On sait l'abondance avec laquelle son imagination se produit en pareille matière; les pages que nous signalons fourniront un chapitre à l'usage de ceux qui acceptent ses vues physiologiques. Nous croyons devoir attendre, pour notre compte, que des faits utiles (et M. Liebig est plus propre que tout autre à les produire) donnent un autre caractère à la discussion.

M. Liebig fait remarquer, en terminant, que les urines saines ne contiennent que des traces très-faibles ou douteuses d'ammoniaque

toute formée, qui vraisemblablement se trouvait déjà dans les aliments.

363. — Sur un nouvel acide contenu dans l'urine de l'homme; par M. Heintz (*Annalen v. Poggendorf*, t. LXII, p. 602).

Lorsqu'on verse un sel de zinc dans le liquide d'où l'on a séparé l'urée et la plupart des sels de l'urine, on obtient un précipité que l'on avait pris généralement pour du lactate de zinc. M. Heintz ayant isolé, au moyen de l'hydrogène sulfuré, l'acide combiné avec l'oxyde de zinc, soutient que cet acide diffère des acides lactique, urique et hippurique. Ce nouvel acide est, selon M. Heintz, soluble dans l'eau, où il est susceptible de cristalliser sous forme prismatique. Il est moins soluble dans l'alcool et encore moins dans l'éther. Il forme, avec l'oxyde de zinc, un sel très-peu soluble et cristallisable. M. Heintz n'a point fait l'analyse de cet acide. Cinquante livres d'urine ne lui en ont fourni qu'un $\frac{1}{2}$ gramme.

364. — Analyse du lait d'un bouc; par M. Schlossberger (*Annalen der chemie und pharmacie,* t. LI, p. 431).

On cite plusieurs exemples d'individus mâles dont les glandes mammaires se sont développées au point de sécréter un liquide lactescent. Mais, jusqu'à présent, on ne s'était point encore assuré chimiquement si ce liquide est réellement du lait. M. Schlossberger a profité d'une occasion qui s'est offerte pour constater cette identité. Il a soumis à l'analyse microscopique et chimique le lait d'un bouc, et il lui a trouvé tous les caractères d'un lait normal.

100 parties du lait d'un bouc ont donné :

85,09	eau,
2,65	beurre,
2,60	sucre de lait et sels solubles dans l'alcool,
9,66	caséine et sels insolubles dans l'alcool.
100,00	

En comparant cette analyse à celles du lait de vache, on trouve que le lait de bouc est plus riche en caséine et proportionnellement plus pauvre en beurre et en sucre de lait que le lait de vache.

365. — Sur le lait bleu; par M. Bailleul (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1138).

Ce n'est que plusieurs jours après avoir été tirés que certains laits commencent à montrer une couleur bleue. Celle-ci apparaît d'abord par taches isolées, dans lesquelles M. Bailleul a cru reconnaître des touffes de *byssus*. Il paraît qu'un changement dans le régime des vaches peut, dans quelques cas, faire disparaître cette anomalie. Plusieurs substances empêchent le lait de devenir bleu, et, parmi ces dernières, se trouve le sel marin.

366. — Sur l'huile de foie de raie; par M. Gobley (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. V, p. 306).

Le procédé appliqué à l'extraction de cette huile consiste à faire bouillir le foie de raie dans l'eau, à décanter ensuite l'huile qui vient nager à la surface du liquide, et à la clarifier par le repos et de nouvelles décantations. M. Gobley préfère le procédé suivant, plus prompt, plus facile et d'un rendement plus abondant.

On prend du foie de raie, on le débarrasse des membranes adhérentes, on le divise en petits morceaux; puis on le chauffe dans une bassine, en remuant continuellement jusqu'à ce qu'il entre en ébullition. On laisse bouillir à une douce chaleur, jusqu'à ce qu'on voie l'huile nager à la surface, bien séparée des grumeaux. Alors on jette le tout sur un tissu de laine, on comprime, puis on laisse égoutter pendant vingt-quatre heures.

Cette huile laisse déposer, au bout de quelques jours, une matière blanche, concrète, dont on la sépare par la filtration.

Le foie de raie donne ainsi plus du quart de son poids d'huile filtrée.

M. Gobley a trouvé dans un litre d'huile 25 centigrammes d'iodure de potassium.

367. — Analyse de l'huile de foie de morue; par M. de Jongh (*Journal de pharmacie*, 3e série, t. V, p. 381).

On distingue trois variétés d'huile de foie de morue : 1° l'huile blanche qui se sépare spontanément des foies entassés dans les cuves; 2° l'huile brune qui se sépare plus tard; 3° l'huile noire qui vient

surnager l'eau avec laquelle on fait bouillir les foies qui ont déjà fourni les huiles blanche et brune.

M. de Jongh a reconnu dans l'analyse comparative de ces trois huiles des principes très-nombreux dont il a déterminé la proportion.

Aux acides oléique et margarique, il ajoute les acides acétique et butyrique, les acides de la bile, l'iode, le brome, le chlore et le phosphore ; la glycerine, la chaux, la magnésie, la soude, les acides phosphorique et sulfurique ; puis enfin des principes particuliers indéterminés, parmi lesquels M. de Jongh distingue une substance brune particulière, désignée sous le nom de *gaduine*. La proportion d'iode indiquée dans les analyses précédentes est beaucoup plus forte que celle qui a été signalée par MM. Girardin et Preisser, ainsi que par M. Gobley.

Un litre d'huile fournissait 0,487 d'iodure.

L'acide acétique ne peut être séparé par les dissolvants ; mais il se retrouve dans les produits de la distillation ; l'acide butyrique a été isolé de même.

368. — Sur la bile; par M. PLATNER (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. LI, p. 105).

M. Platner est parvenu à isoler de la bile des cristaux de bilate acide de soude : ce sel constitue la partie essentielle de la bile. Les autres principes isolés dans différents travaux sur le suc biliaire semblent devoir être considérés comme des produits d'altération.

Lorsque de la bile de bœuf récente a été évaporée au bain-marie jusqu'à siccité, on la traite par l'alcool absolu, puis on filtre. La dissolution filtrée est décolorée par du charbon, qui quelquefois n'agit pas d'une manière satisfaisante. Dans tous les cas, après l'action du charbon, la solution alcoolique de la bile décolorée ou non est abandonnée au repos pendant quelques jours. Il se fait un dépôt de mucus que l'on sépare encore en filtrant, et l'on ajoute de l'alcool absolu pour déterminer un nouveau dépôt s'il y a lieu. Ce nouveau dépôt serait encore séparé par le filtre.

Arrivé à ce point de l'opération où l'alcool absolu ne sépare aucune mucosité, on peut diriger dans la liqueur un courant de gaz acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle offre une réaction modérément acide ; ou bien ajouter une solution alcoolique d'acide oxalique jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité. On sépare ce précipité

par filtration, et si l'on a employé de l'acide hydrochlorique, on l'enlève par la digestion avec de l'oxyde de plomb lavé; lorsqu'on s'est servi, au contraire, d'acide oxalique, on se débarrasse de son excès par du carbonate de plomb. Si l'on veut alors décolorer encore la bile, et en même temps obtenir à part la matière colorante, on ajoute de l'hydrate de protoxyde d'étain à la liqueur traitée par l'acide oxalique, après l'avoir préalablement étendue de $\frac{1}{4}$ d'eau et on chauffe jusqu'à l'ébullition en remuant constamment. La matière colorante se combine avec l'étain et se précipite, tandis que la liqueur devient jaune. Lorsque toute la matière colorante est précipitée, on sépare la liqueur à l'aide de la filtration.

On peut alors rechercher dans la liqueur le bilate acide de soude et dans le précipité la matière colorante de la bile.

Bilate acide de soude. — On fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers la bile décolorée ou non et séparée des précipités par la filtration; l'hydrogène sulfuré précipite les métaux (plomb, étain); on filtre de nouveau la liqueur, qui demeure en repos pendant quelque temps. Si la dissolution a été étendue d'eau, il se sépare ordinairement un peu d'acide choloïdique qui s'est formé, en même temps que la taurine, par la décomposition de l'acide bilique.

On sépare l'acide choloïdique en filtrant, et la liqueur est évaporée au bain-marie jusqu'à ce qu'elle se laisse tirer en fils qui se solidifient à l'extrémité de la baguette de verre avec laquelle il est nécessaire d'agiter constamment, surtout à la fin de l'évaporation. On pulvérise promptement la masse solide, et on l'introduit dans un ballon avec son volume d'alcool absolu qui doit la dissoudre; on ajoute ensuite 10 ou 15 volumes d'éther; puis on abandonne cette liqueur dans des vases fermés à un froid intense et prolongé, pour lequel on doit mettre à profit l'époque la plus froide de l'hiver. Il se forme des cristaux composés d'aiguilles cristallines, blanches, incolores, groupées en étoiles; en même temps se dépose une masse jaune, non cristalline d'acide choloïdique. On décante l'éther; on dissout encore une fois le résidu dans l'alcool et on ajoute de nouveau de l'éther. On peut répéter plusieurs fois cette opération. On réunit l'éther décanté; on y ajoute de l'éther absolu et on expose de nouveau au froid. On obtient alors une plus grande quantité de cristaux; ces cristaux consistent en bilate acide de soude que M. Liebig considère comme de *la bile parfaitement pure.*

Le sel ainsi obtenu est déliquescent, soluble dans l'alcool; il ne

se conserve bien que dans son eau mère, ou bien au contact de l'éther. La dissolution est neutre ; mais les cristaux tombés en déliquescence ont une réaction acide qui disparaît par l'addition de l'eau. Le sous-acétate de plomb précipite leur dissolution ; l'acétate de plomb neutre ne la précipite pas. Les acides ne troublent pas la solution à froid ; mais à chaud, il se sépare des gouttes huileuses qui se redissolvent lorsqu'on a enlevé l'eau acide.

Lorsqu'on distille l'éther employé à la cristallisation, on obtient un corps qui, après plusieurs ébullitions avec de l'eau, se comporte absolument comme la résine biliaire de M. Gmelin.

Matière colorante. — La matière colorante, retenue par le protoxyde d'étain et jetée sur le filtre, est lavée, puis introduite dans un flacon et agitée à plusieurs reprises avec de l'alcool additionné de quelques gouttes d'acide sulfurique. La liqueur se colore en vert ; on filtre et l'on y ajoute une très-grande quantité d'eau. La matière colorante se sépare en flocons que l'on rassemble en chauffant légèrement le vase. On lave à plusieurs reprises la matière colorante avec de l'eau, on la fait sécher à l'air et on la prive de matière grasse par l'éther absolu. Elle est alors sous la forme d'une masse verte, facile à pulvériser, résinoïde, insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool. Insoluble dans les acides, elle se dissout avec facilité dans la potasse et l'ammoniaque, et la couleur verte devient jaune. Chauffée avec de la potasse, elle dégage de l'ammoniaque. Si ce dégagement ne provient pas d'une matière étrangère mélangée à la matière colorante, celle-ci ne saurait être identique avec la chlorophylle, comme le pense M. Berzélius.

369. — Additions à l'histoire de la bile et de ses produits de décomposition; par MM. THEYER et SCHLOSSER (*Annalen der chemie und pharmacie*, vol. L, cah. 2, p. 235).

L'identité de la biline de M. Berzélius avec l'acide bilique se trouve confirmée par une nouvelle analyse qui a donné, déduction faite des cendres :

Carbone.	63,83
Hydrogène.	9,26
Azote.	3,47
Oxygène.	23,44

La bile, traitée par un excès d'acide oxalique, ne précipite pas à froid, mais à chaud, elle fournit de la taurine et de plus un corps résinoïde qui offre la composition de l'acide choloïdique de M. Demarçay.

L'acide choloïdique avait été obtenu par M. Demarçay dans le traitement de la bile par l'acide hydrochlorique étendu; l'acide choloïdique est alors mêlé d'acide bilique. Lorsqu'on emploie au contraire l'acide hydrochlorique concentré, on transforme, à l'aide de l'ébullition, toute la bile en une substance insoluble dans l'eau et dans l'alcool; insoluble dans la potasse, l'ammoniaque, les acides acétique et chlorhydrique, peu soluble dans l'éther. Elle est insipide et ne contient pas d'azote. Cette substance rappelle toutes les propriétés de la *dyslysine* signalée par M. Berzélius.

Enfin, MM. Theyer et Schlosser ont obtenu l'acide cholique à la suite du traitement de la bile par la potasse. Les combinaisons de cet acide cristallin ont été analysées et étudiées avec soin.

Quant à la production de ces différents principes dérivés de la bile, elle se trouve dans un rapport très-simple avec la constitution de l'acide bilique, qui fournit en quelque sorte le point de départ de toutes ces transformations.

Ainsi, en exprimant l'acide bilique par $C^{44}H^{36}AzO^{13}$, on a :

$$C^{44}H^{36}AzO^{13} - C^2O^4 - AzH^3 = C^{42}H^{33}O^9$$

Acide bilique — Acide cholique.

$$(3C^{44}H^{36}AzO^{13} - C^{12}H^{21}Az^3O^{30}) + 3HO = C^{120}H^{100}O^{22}$$

Acide bilique — 3 équiv. de taurine — 2 équiv. d'acide choloïdique.

$$C^{60}H^{50}O^{11} - 4HO = C^{60}H^{46}O^7$$

Acide choloïdique — Dyslysine.

370. — Sur l'hématosine exempte de fer; par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 186).

Il résulte des recherches de M. Goudœver que la matière colorante du sang peut être obtenue exempte de fer. L'hématosine ($C^{44}H^{22}Az^3O^6Fe$), préparée d'après la méthode de Sanson, ne perd pas tout son fer, même après une digestion de plusieurs jours dans l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique étendu. A l'effet d'enlever

tout le fer, l'hématosine est traitée par l'acide sulfurique concentré et conservée pendant plusieurs jours dans des flacons fermés. Par l'addition de l'eau, il se dégage des bulles d'hydrogène, ce qui prouve que l'hématosine contient le fer dans un état qui sollicite l'oxydation. La liqueur filtrée renferme du sulfate de fer. La matière qui reste sur le filtre est de nouveau lavée à l'eau et desséchée à 120 degrés. L'analyse y fit reconnaître la présence du fer. Traitée de nouveau par l'acide sulfurique, l'hématosine ne renferme plus que quelques traces de fer. M. Mulder conclut de là que l'hématosine pure doit être considérée comme un composé dans lequel n'entre point de fer, et représentée par la formule : $C^{44}H^{22}Az^{3}O^{6}$.

371. — Sur l'albumine soluble; par M. ADOLPHE WURTZ (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 700).

M. Wurtz s'est proposé de se procurer l'albumine pure sans altérer sa solubilité dans l'eau.

Le blanc d'œuf délayé dans deux fois son volume d'eau est passé à travers un linge. Dans la liqueur filtrée on verse un peu de sous-acétate de plomb et le précipité est lavé; on suspend la masse dans l'eau, de manière à en faire une bouillie, et l'on y fait passer un courant d'acide carbonique. Il se forme du carbonate de plomb, et l'albumine devenue libre se dissout dans l'eau. On filtre sur du papier lavé à l'acide, et l'albumine qui passe à travers le filtre retenant encore des traces d'oxyde de plomb, on y verse quelques gouttes d'hydrogène sulfuré.

Le sulfure de plomb ne se précipite pas; mais en chauffant ensuite avec précaution vers 60 degrés, les premiers flocons d'albumine entraînent le sulfure de plomb.

L'albumine ainsi obtenue est acide, et lorsqu'elle a été coagulée, elle déplace l'acide carbonique du carbonate et du bicarbonate de soude.

Ces dernières expériences font craindre que l'albumine soluble de M. Wurtz ne retienne de l'acide acétique, bien que cette opinion paraisse contredite par des analyses d'une extrême précision.

372. — Sur la transformation de la fibrine en acide butyrique; par M. AD. WURTZ (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XI, p. 253).

La fibrine qu'on abandonne à l'air pendant les chaleurs de l'été

se liquéfie complétement au bout de huit jours : ce liquide qui répand une odeur de fromage pourri se coagule par la chaleur. Le coagulum est dû à de l'albumine ; quant aux autres produits de décomposition, ils consistent en acides carbonique, acétique, butyrique et en ammoniaque.

Il suffit de coaguler le liquide par l'acide sulfurique en léger excès et de distiller, pour obtenir dans le récipient un mélange d'acides acétique et butyrique. Le dernier de ces acides ne provient pas de matières grasses, car la fibrine, traitée par l'éther, peut avec certaines précautions fournir aussi de l'acide butyrique.

Lorsqu'on chauffe la fibrine pure avec de la chaux potassique, de + 160 à + 180 degrés, il se forme des produits volatils mélangés d'ammoniaque. La masse alcaline retient un acide gras volatil, qu'on en sépare par la distillation sur de l'acide phosphorique.

373. — Sur le chlorure de chondrine ; par M. Schrœder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 364).

L'action du chlore sur la colle ayant permis de déterminer l'équivalent de cette substance, il devenait important de s'assurer si la chondrine peut former avec l'acide chloreux une combinaison analogue.

De la chondrine parfaitement transparente et incolore, préparée avec les cartilages des côtes d'une vache, fut dissoute dans de l'eau distillée et exposée à l'action d'un courant de chlore. Il se forma un précipité blanc abondant qui demeurait en suspension dans la liqueur. Ce précipité, recueilli sur un filtre et lavé à l'eau distillée, durcit par la dessiccation à l'air, et devient d'un vert de mer.

L'analyse de cette matière desséchée à + 120 degrés a conduit M. Schrœder à adopter la formule : $C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14} + Cl$, qui démontre que la chondrine n'est pas décomposée par le chlore, et que cette substance, en ne se combinant point avec l'acide chloreux formé aux dépens d'un des éléments de l'eau, diffère essentiellement de la gélatine provenant du tissu cellulaire, de la peau et des ligaments des animaux. La colle et la chondrine, que l'on confond souvent, appartiennent donc à deux séries différentes de substances animales.

La colle se combine avec l'acide chloreux ClO^{3}, tandis que la chondrine, en se combinant avec 1 équivalent de chlore, donne le chlorure $C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14} + Cl$.

Une nouvelle analyse élémentaire a d'ailleurs confirmé exactement la formule $C^{32}H^{26}Az^{4}O^{14}$ qui représente la chondrine d'après M. Mulder.

374. — Sur le tritoxyde de protéine; par M. Schroeder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 309).

On sait que par l'action du chlore la protéine donne naissance au composé $C^{40}H^{31}Az^{5}O^{12} + ClO^{3}$: l'ammoniaque lui enlève le chlore, tandis que les 3 équivalents d'oxygène restant combinés avec la protéine l'on obtient le tritoxyde de protéine, qui d'après M. Mulder se représente par la formule $C^{40}H^{31}Az^{5}O^{15} + HO$. Une solution de tritoxyde de protéine donne avec l'acétate de cuivre un sel analysé par M. Mulder : $2\,(C^{40}H^{31}Az^{5}O^{15})\,CuO + HO$.

M. Schrœder a préparé deux sels analogues :

l'un d'argent : $2\,(C^{40}H^{31}Az^{5}O^{15})\,AgO + HO$,
l'autre de plomb : $2\,(C^{40}H^{31}Az^{5}O^{15})\,PbO + HO$,

en dissolvant le tritoxyde de protéine dans de l'ammoniaque étendue ; la solution foncée et parfaitement limpide fut placée dans un bain d'eau et évaporée jusqu'à siccité. Le résidu fut repris par l'eau distillée, et la solution précipitée par l'acétate de plomb et le nitrate d'argent. Les deux précipités bruns, floconneux, furent bien lavés et desséchés à + 120 degrés avant d'être soumis à l'analyse.

La composition constante de ces produits démontre que le tritoxyde de protéine peut jouer le rôle d'un acide capable de former avec les oxydes métalliques des sels que leur constitution place au nombre des sels acides.

Il était important de s'assurer si la protéine pourrait se combiner avec un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène ; à cet effet, le tritoxyde de protéine fut dissous dans un excès d'ammoniaque, et la solution traversée par un courant de chlore. Il se produisit d'abord beaucoup de mousse à la surface de la liqueur, et bientôt il se déposa un abondant précipité floconneux. Ce précipité fut ramassé sur le filtre, lavé à l'eau et séché à + 120 degrés.

M. Schrœder répéta la même expérience en employant comme dissolvant du tritoxyde de protéine, la potasse au lieu de l'ammoniaque. Il résulte de ses analyses que les deux produits obtenus

par l'action du chlore sur une solution de tritoxyde de protéine dans l'ammoniaque ou dans la potasse sont identiques; on peut les considérer comme des combinaisons de 3 équivalents de tritoxyde de protéine avec 2 équivalents d'acide chloreux.

$$3\,(C^{40}H^{31}Az^{5}O^{15},\,HO) + 2ClO^{3}.$$

Le tritoxyde de protéine exposé à l'action du chlore se combine donc avec l'acide chloreux. Dans tous les cas, il a été impossible de produire avec la protéine un plus haut degré d'oxydation que le tritoxyde, qui d'ailleurs ne s'altère pas, même sous l'influence de réactifs puissants.

375. — Sur la composition de la colle; par M. Van Goudoever (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXI, p. 313).

M. Goudœver a fait l'analyse de l'ichthyocolle préparée en précipitant par l'alcool sa dissolution aqueuse. Cette matière ne laisse pas par la calcination une quantité pondérable de cendres. Avant d'être soumise à l'analyse, elle doit être desséchée dans un courant d'air sec à 120 degrés.

Les résultats obtenus par M. Goudœver s'accordent parfaitement avec ceux de M. Mulder, et confirment la formule établie par ce chimiste : $C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$.

Ces résultats s'accordent aussi avec les analyses du composé d'acide chloreux et d'ichthyocolle $4\,(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + ClO^{3}$.

De la gelée d'ichthyocolle séparée des parties insolubles fut bouillie dans l'eau pendant cinquante-cinq heures. Le résidu de la liqueur évaporée avait perdu la faculté de se prendre en gelée, et pouvait, après une dessiccation convenable, être facilement réduit en une poudre blanche très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

Par une ébullition prolongée dans l'eau, 4 équivalents de colle se sont combinés avec 1 équivalent d'eau.

$$4\,(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + HO.$$

Cette combinaison remarquable correspond à la combinaison chlorée et vient encore à l'appui de la composition de l'ichthyocolle.

Il résulte de ces observations que la formule de la colle gélatineuse est donc :

$$C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}$$

et la formule de la colle non gélatineuse

$$C^{52}H^{40}Az^{8}O^{20} = 4(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}),$$

donnant avec l'eau et l'acide chloreux les combinaisons :

$$4(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + HO$$
$$4(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + ClO^{3}.$$

Dans une note (sur les changements qu'éprouve la colle par suite d'une ébullition prolongée) (*Journal fur praktische Chemie*, t. XXXI, page 318), M. Mulder annonce que l'ichthyocolle bouillie avec de l'eau pendant cent heures, puis desséchée à + 120 degrés dans un courant d'air sec, a donné à l'analyse les mêmes résultats que la colle bouillie pendant cinquante-cinq heures.

$$4(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + HO.$$

Il était également important d'étudier les combinaisons provenant de l'action du chlore sur la colle longtemps soumise à l'ébullition.

La solution d'ichthyocolle bouillie pendant cinquante-cinq heures, ou pendant cent heures, a donné avec le chlore des produits de composition identique.

MM. Goudœver et Mulder adoptent pour cette nouvelle combinaison chlorée la formule :

$$5(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + 2ClO^{3}.$$

On connaît donc aujourd'hui quatre combinaisons de l'ichthyocolle avec l'acide chloreux :

$$C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5} + ClO^{3}$$
$$3(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + 2ClO^{3}$$
$$4(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + ClO^{3}$$
$$5(C^{13}H^{10}Az^{2}O^{5}) + 2ClO^{3}.$$

376. — Sur le gluten; par M. Mulder (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 176).

M. Mulder pense que le gluten ne peut être assimilé ni à l'albumine, ni à la fibrine, ni à la caséine, etc., tant qu'on ne connaît pas la quantité de soufre et de phosphore qui s'y trouvent. Dans le but d'éclaircir cette question, M. Mulder a repris l'analyse du gluten, et il a trouvé que sa composition diffère essentiellement de celle de l'albumine et de la fibrine du sang en ce qu'elle ne renferme point de phosphore. Voici la série des composés de protéine telle qu'elle est présentée par M. Mulder :

1° Cristallin	15 protéine + S.
2° Caséine	10 protéine + S.
3° Gluten	10 protéine + S^2.
4° Fibrine	10 protéine + SPh^2.
5° Albumine (de l'œuf)	10 protéine + SPh^2.
6° Albumine (du sérum)	10 protéine + S^2Ph^2.

377. — Recherches chimico-physiologiques; par M. Enderlin (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 317 et t. L, p. 53).

Ces recherches portent exclusivement sur la constitution chimique du sang. Après avoir indiqué rapidement les opinions de MM. Berzélius, Mulder, Marchand, Bird, Davy, Denis et Liebig, M. Enderlin se pose la question de savoir d'abord à quel état se trouve l'albumine du sang. Pour répondre à cette question, il jugea, avant tout, nécessaire d'examiner les sels et les matières inorganiques naturellement contenues dans le sang. C'est là le sujet des deux Mémoires parus jusqu'à présent. Il résulte de cet examen que l'opinion de ceux qui pensent que la solubilité de l'albumine dépend de la présence d'alcalis caustiques ou carbonatés, est inadmissible par la raison très-simple que le sang ne renferme ni des alcalis caustiques ni des alcalis carbonatés. Les sels qui, suivant M. Enderlin, jouent un rôle capital dans le sang, sont les phosphates alcalins et le chlorure de sodium. Le phosphate de soude (tribasique) ($2NaO, HO + PhO^5$ et $3NaO + PhO^5$) possède, surtout celui qui a pour formule $3NaO + PhO^5$, au plus haut degré la propriété de dissoudre

les composés de protéine. De plus, le phosphate de soude peut encore dissoudre le phosphate de chaux et le phosphate de fer en quantité considérable ; de telle sorte qu'on n'a pas besoin d'avoir recours à l'existence d'acides libres pour expliquer l'absorption du phosphate de chaux dans l'économie.

Après le phosphate de soude (tribasique) et le chlorure de sodium, viennent, selon leur degré d'importance, et comme indispensables à l'organisme, l'oxyde de fer et le phosphate de fer. Tous les autres sels, tels que le chlorure de potassium, le sulfate de potasse, etc., sont considérés par M. Enderlin comme non essentiels, bien qu'ils puissent exercer quelque influence sur la solubilité de l'albumine. La quantité de chlorure de potassium paraît varier selon la nature des aliments ingérés dans l'estomac ; et ce sel peut, dans le sang de beaucoup d'animaux, remplacer, quant à ses fonctions, le chlorure de sodium. De même, le phosphate de magnésie pourrait remplacer le phosphate de chaux, et le sulfate de potasse le sulfate de soude.

L'acide lactique, les carbonates, les sels à acides gras et les sels ammoniacaux n'existent pas, selon M. Enderlin, dans le sang normal : si ces matières peuvent se trouver dans certains cas pathologiques, c'est là une question du plus haut intérêt pour la médecine ; mais cette question reste encore entièrement à résoudre.

M. Enderlin fait encore observer qu'il a très-souvent constaté, dans les cendres du sang, des traces sensibles de sulfate de chaux. Il attribue la présence de ce sel calcaire aux matières végétales, et surtout aux eaux qui ont servi de boisson. Il est persuadé que l'acide sulfurique, combiné ici avec la chaux, existait préalablement tout formé, et qu'il ne provient pas de l'oxydation du soufre de la protéine, d'abord parce que le sulfate de chaux ne se trouve pas constamment dans le sang, et ensuite parce que le soufre de la matière organique donne, comme produits de décomposition, du sulfure d'ammonium et du sulfite d'ammoniaque.

Toutes ces considérations, auxquelles sont jointes celles des principaux chimistes qui se sont occupés de l'examen chimique du sang, sont suivies de l'analyse des cendres du sang de l'homme, de plusieurs produits de sécrétions et du sang de plusieurs espèces d'animaux.

100 parties de cendres de sang humain renferment :

A. Matières solubles dans l'eau.

Phosphate de soude tribasique.	22,100	83,746
Chlorure de sodium.	54,769	
Chlorure de potassium	4,416	
Sulfate de soude.	2,461	

B. Matières insolubles dans l'eau.

Phosphate de chaux.	3,636	15,175
Phosphate de magnésie.	0,769	
Oxyde de fer mêlé d'un peu de phosphate de fer.	10,770	
	98,921	

100 parties de cendres de la salive renferment :

A. Matières solubles dans l'eau :

Phosphate de soude tribasique ($3NaO + PhO^5$).	28,122	92,367
Chlorure de sodium et chlorure de potassium.	61,930	
Sulfate de soude.	2,315	

B. Matières insolubles dans l'eau :

Phosphate de chaux. . Phosphate de magnésie. Phosphate de fer.	5,509	5,509
	97,876	

La quantité considérable de sels solubles, et surtout de phosphate de soude tribasique, paraît être d'une grande importance pour la digestion et la sanguification. C'est là un sujet que l'auteur semble promettre d'éclaircir sous peu.

100 parties de cendres de matières fécales renferment :

A. Matières solubles dans l'eau :

Chlorure de sodium et sulfate alcalin. . . .	1,367
Phosphate de soude bibasique.	2,633

B. Matières insolubles dans l'eau :

Phosphate de chaux et de magnésie. . . .	80,372
Phosphate de fer.	2,090
Sulfate de chaux.	4,530
Silice.	7,940
	98,932

100 parties de cendres de sang de veau contenaient :

A. Matières solubles dans l'eau :

Phosphate de soude tribasique.	30,180
Chlorure de sodium et de potassium. . . .	52,650
Sulfate de soude.	2,936

B. Matières insolubles dans l'eau.

Phosphate de chaux et de magnésie. . . .	3,490
Oxyde de fer et phosphate de fer.	9,277
	98,533

100 parties de cendres de sang de bœuf ont donné :

A. Matières solubles dans l'eau.

Phosphate de soude tribasique.	16,769
Chlorure de sodium.	59,340
Chlorure de calcium.	6,120
Sulfate de soude.	3,855

B. Matières insolubles dans l'eau.

Phosphate de chaux et de magnésie. . . .	4,190
Oxyde de fer et phosphate de fer.	8,277
Sulfate de chaux et perte.	1,449
	100,000

Une seconde analyse de cendres de sang provenant d'un bœuf différent a donné :

A. Matières solubles dans l'eau.

Phosphate de soude tribasique.	18,165
Chlorure de sodium et de potassium. . . .	64,730
Sulfate de soude.	4,150

B. Matières insolubles dans l'eau.

Phosphates de chaux, de magnésie et de fer.	11,130
Sulfate de chaux et perte. . . . . , . . .	1,825
	100,000

Analyse des cendres du sang d'un mouton :

A. Matières solubles dans l'eau :

Phosphate de soude tribasique.	13,296
Chlorure de sodium et de potassium. . . .	66,570
Sulfate de soude.	5,385

B. Matières insolubles dans l'eau.

Phosphates de chaux, de magnésie et de fer, oxyde de fer.	13,920
Sulfate de chaux et perte.	0,829
	100,000

Analyse des cendres du sang d'un lièvre :

A. Matières insolubles dans l'eau.

Phosphate de soude tribasique.	28,655
Chlorures de sodium et de potassium. . . .	50,324
Sulfate de soude.	3,721

B. Matières solubles dans l'eau.

Phosphates de chaux, de magnésie, de fer, oxyde de fer.	16,509
	99,209

378. — Analyse de quelques espèces de sang de bœuf; par M. Baumhauer (*Journal für prakt. Chemie*, t. XXXII, p. 289).

Le sang soumis à l'analyse provenait I° de la veine jugulaire d'un bœuf sain, âgé de deux ans; II° de la veine jugulaire d'un bœuf de cinq ans, atteint d'une phthisie pulmonaire commençante ; III° de la veine jugulaire d'un bœuf de trois ans et demi, atteint d'une phthisie pulmonaire arrivée à sa dernière période.

La méthode analytique employée par M. Baumhauer a été celle de M. Berzélius.

	Sérum.	Caillot.
Le sang du n° I donna, en 100 parties,	49,005	50,905
II	23,986	76,014
III	13,612	86,388

Sérum et caillot chauffés à 100 degrés ont présenté les résultats suivants :

I.	37,37 de sérum ont donné	33,213 d'eau.
		4,157 de matières solides.
	39,630 de caillot.	30,070 d'eau.
		9,560 de matières solides.
II.	76,650 de sérum. . . . . ,	69,295 d'eau.
		7,355 de matières solides.
	139,800 de caillot.	108,422 d'eau.
		31,378 de matières solides.
III.	19,223 de sérum.	17,677 d'eau.
		1,546 de matières solides.
	27,230 de caillot.	22,248 d'eau.
		4,982 de matières solides.

Soit, en centièmes :

	I.	II.	III.
Eau	86,940	80,726	85,018
Matières solides	13,060	19,274	14,982

En réunissant toutes les données analytiques, on a pour la composition de ces trois sortes de sang :

Matières du sérum.	I.	II.	III.
Albumine. . . , .	6,207	5,965	3,930
Matière extractive.	2,143	1,359	1,464
Graisse.	0,015	»	0,020
Cendres.	0,654	0,685	0,643
Matières du caillot.			
Fibrine.	0,756	1,737	2,725
Hématosine. . . .	2,519	1,441	3,292
Graisse.	0,004	»	0,018
Cendres	0,005	»	0,017
Eau et perte. . .	87,697	88,813	87,891
	100,000	100,000	100,000

379. — Analyses du sang; par M. Hermann (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 159).

Ces analyses ont été faites sur divers échantillons de sang desséché provenant des saignées d'individus malades.

	Cendres.	Carbone.	Hydrogène.
1° Sang d'un individu affecté de pneumonie ; première saignée. . . .	4,365	57,428	8,615
2° Sang d'un pneumonique ; deuxième saignée.	4,081	52,280	» »
3° Sang d'un individu atteint du typhus.	3,901	54,954	8,542
4° Sang d'un individu atteint de phthisie tuberculeuse.	4,026	53,734	7,451
5° Sang d'un individu atteint de fièvre typhoïde ; saignée du bras au cinquième jour de la maladie. . . .	3,209	50,901	8,925
6° Sang d'un individu atteint de fièvre typhoïde ; saignée du bras au deuxième jour de la maladie. . . .	3,108	54,184	8,493
7° Typhus ; sang provenant de la temporale.	4,702	» »	» »
8° Typhus ; sang tiré de la veine cave inférieure	3,509	49,281	7,217
9° Typhus ; sang retiré de l'aorte. . .	4,184	» »	» »

380. — Observations chimiques sur les muscles d'un alligator; par M. Schlossberger (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 341).

Il est à regretter que M. Schlossberger n'ait pas donné une analyse quantitative complète des muscles de l'alligator, car il aurait été intéressant de comparer la composition chimique des muscles d'un reptile avec celle des muscles des mammifères. M. Schlossberger, par défaut de matière, s'est borné à communiquer quelques données analytiques superficielles. Ainsi, les muscles (du dos et du ventre) d'un alligator, dépouillés autant que possible des vaisseaux sanguins, de la graisse et du tissu cellulaire, renferment environ 80 pour 100 d'eau. L'eau de macération avait une faible réaction acide ;

elle était légèrement colorée en rouge et laissait déjà, vers 30 degrés, déposer des flocons blancs d'albumine coagulée. Sous ce rapport, ces muscles se rapprochent singulièrement de ceux de plusieurs espèces de poissons et d'écrevisses, dont l'albumine se coagule également de 30 à 35 degrés. On sait que l'albumine des animaux supérieurs ne se coagule que vers 70 degrés. L'eau dans laquelle on avait fait bouillir les muscles de l'alligator donna, par l'évaporation, un résidu brunâtre sirupeux, présentant tous les caractères de l'osmazôme. L'alcool, mis en digestion avec cette matière extractive, se charge d'un corps particulier qui, par le refroidissement, se dépose sous forme de petits cristaux cubiques, d'un blanc jaunâtre, et qui ressemble à la *créatine* de M. Chevreul ; ce corps paraît se trouver en très-petite quantité dans les muscles. L'extrait aqueux, épuisé par l'alcool, a l'aspect d'une masse poisseuse, jaunâtre, d'une odeur de rôti particulière ; il ne renferme que des traces à peine sensibles de *zomidine*. Quant aux cendres de ces muscles, M. Schlossberger n'y a constaté que des traces d'oxyde de fer, de chlorures alcalins et d'alumine.

381. — De la composition de l'éponge; par M. Croockewit (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLVIII, p. 43).

Les zoologistes les plus distingués s'accordent à classer les éponges dans la série des animaux. Cette opinion ne reposait que sur des données physiologiques et des caractères zoologiques. M. Croockewit vient, de son côté, de prouver, par des raisons chimiques, que cette opinion est parfaitement fondée. C'est ainsi qu'il a trouvé à l'éponge la composition d'une substance animale, et lui assigne la formule :

$$20\ (C^{39}H^{31}Az^{6}O^{17}) + IS^{3}Ph^{5}.$$

382. — Note sur l'odeur du castoréum, par M. Woehler (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. XLIX, p. 360).

L'acide carbolique, découvert par Runge dans l'huile de goudron, possède, étant dissous dans l'eau, une odeur de castoréum tellement prononcée qu'on ne peut s'empêcher de croire que celle-ci est en effet due à la présence de cet acide. L'huile essentielle qu'on obtient par la distillation du castoréum n'est probablement autre chose que de l'acide carbolique, ainsi que l'indique sa réaction avec l'acide chromique qui est noirci par son contact.

383. — Analyse d'un liquide provenant de vésicules développées sur la peau à la région ombilicale; par M. Girardin (*Journal de pharmacie*, t. V, p. 58, 3e série).

Ce liquide est légèrement jaunâtre; il mousse facilement par l'agitation; il est inodore, fade, et sensiblement alcalin au sirop de violette.

Abandonné à l'air dans une capsule pendant vingt-quatre heures, il n'offre aucun épaississement, aucune coagulation.

Chauffé peu à peu, il commence à se troubler entre + 68 et 69 degrés; et à + 76 degrés, il se coagule à la manière du sérum, du sang et du blanc d'œuf, en répandant l'odeur propre à l'albumine cuite.

Il est miscible à l'eau en toutes proportions. L'alcool le rend lactescent et en précipite des flocons blancs qui se réunissent peu à peu en une masse blanche et molle.

Les acides, la teinture de galle, les dissolutions métalliques, agissent sur ce liquide comme sur le sérum du sang.

Évaporé à une douce température, dans une large soucoupe, il se concentre sans se troubler, et finit par se résoudre en plaques minces, jaunâtres, transparentes, tout à fait semblables à celles qu'on obtient avec du blanc d'œuf. Ces plaques solubles dans l'eau, se gonflent dans les alcalis caustiques, mais ne s'y dissolvent pas. Elles se dissolvent lentement dans l'acide chlorhydrique concentré et froid, en y développant une couleur d'un vert bleuâtre.

Tous ces caractères indiquaient que le liquide des vésicules avait beaucoup d'analogie avec la sérosité, et qu'il était presque entièrement formé par l'albumine.

Sur 100 parties en poids, il renferme :

Eau.	93,9500
Albumine.	4,9200
Cholestérine.	0,6475
Substances extractives solubles dans l'alcool, avec traces de sel marin et soude libre. . .	0,1075
Sel marin. . . . . Phosphate de soude. . . . . Phosphate de chaux.	0,3750
	100,0000

Ce liquide, comme on le voit, diffère très-notablement de la sérosité par sa richesse en cholestérine, et il se rapproche beaucoup plus du sérum du sang, d'où la fibrine a été isolée par la coagulation, que de tout autre liquide.

384. — Sur les cartilages des ossements fossiles; par M. Bibra (*Annalen der chemie und pharmacie*, t. L, p. 151).

Il résulte de l'analyse que les cartilages des ossements fossiles ont une composition identique avec celle des ossements frais (50,401 pour 100 de carbone, 7,110 d'hydrogène, 18,154 d'azote, 24,335 d'oxygène). M. Bibra a remarqué que les cartilages fossiles, bouillis avec de l'eau, donnent de la gélatine déjà au bout de quelques minutes, tandis que la formation de gélatine est beaucoup plus lente avec les cartilages frais.

385. — Mémoire sur les os anciens et fossiles et sur les autres résidus solides de la putréfaction; par MM. J. Girardin et F. Preisser (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. IX, p. 370).

MM. Girardin et Preisser ont fait l'examen de plusieurs objets fossiles dont ils ont enregisté les résultats analytiques.

Fragments de mâchoire inférieure humaine trouvés, l'un dans le tumulus celtique de Fontenay-le-Marmion, près Caen; l'autre dans un tombeau gallo-romain, à Blainville, près Caen.

Ces fragments ont l'aspect ordinaire des os.

	Os de Fontenay	Os de Blainville.
Matière organique ou tissu cellulaire, convertible en gélatine.	9,95	9,12
Sous-phosphate de chaux.	80,59	80,01
Phosphate de magnésie.	1,22	1,91
Carbonate de chaux.	8,24	8,96
	100,00	100,00

Fragments de tibia, retirés du même tombeau que la mâchoire de Blainville. — Ces fragments sont recouverts de phosphate sesquicalcique affectant la forme de petits cristaux nacrés, disposés en prismes hexagones.

Ces fragments sont d'un brun foncé, très-poreux et peu denses.

Matière organique.	4,91
Sous-phosphate de chaux. . .	84,41
Phosphate de magnésie. . . .	0,81
Carbonate de chaux.	9,87
	100,00

Os humains de squelettes celtiques, trouvés à Rochemenier, arrondissement de Saumur.

MM. Girardin et Preisser n'indiquent pas à quelle partie du squelette appartenaient ces derniers os ; l'os examiné était pesant, dur et cassant, et se trouvait formé de deux matières bien distinctes : l'une a la couleur de la sciure de bois ; l'autre paraît être un ciment calcaire recouvrant une portion de l'os, et qui s'est infiltré dans la cavité médullaire.

La substance propre à l'os est composée de :

Matière organique.	3,8
Sous-phosphate de chaux. . .	80,2
Carbonate de chaux.	13,2
Phosphate de magnésie. . . .	1,3
Phosphate de fer.	1,5
	100,0

Le ciment d'incrustation était formé de :

Carbonate de chaux.	83,75
Silice sableuse.	14,74
Phosphate de chaux. . . . . / — de magnésie. . .	1,51
	100,00

Os humains trouvés dans un tombeau romain, à Lillebonne. Ces os ont une couleur de sciure de bois ; ils sont creux et poreux.

Matière organique.	0,81
Sous-phosphate de chaux. . .	76,38
Carbonate de chaux.	10,13
Phosphate de magnésie. . . .	8,20
Phosphate de fer.	2,58
Silice.	1,90
	100,00

Portion de cubitus gauche humain, de la caverne à ossements de Mialet (Gard).

Cet os est friable, poreux.

Matière organique.	10,25
Sous-phosphate de chaux. . .	78,12
Phosphate de magnésie. . . .	2,81
Carbonate de chaux.	8,82
Silice. Quantité impondérable.	
	100,00

Vertèbres d'enfant, trouvées dans un tombeau gallo-romain, à Rouen.—Cet os est d'un beau vert de chrome à son intérieur comme à sa surface.

Matière organique.	» »
Sous-phosphate de chaux. . .	78,29
Carbonate de chaux.	10,49
Phosphate de magnésie. . . .	7,91
Carbonate de cuivre.	3,31
	100,00

Le squelette était accompagné d'une médaille de Postume à peine oxydée, conservant les principales formes de ses reliefs sur les deux faces ; on concevrait difficilement qu'une seule médaille de cuivre, à peine altérée, eût fourni une quantité de cuivre aussi considérable.

Os métacarpien d'ours fossile de la caverne de Mialet.

Cet os est d'une couleur jaune.

Eau hygrométrique.	1,30
Matière organique.	7,17
Sous-phosphate de chaux. . .	75,45
Phosphate de magnésie. . . .	2,81
Carbonate de chaux.	12,18
Fluorure de calcium.	1,09
	100,00

Défense fossile d'éléphant, trouvée dans un terrain d'alluvion, à Saint-Pierre-sur-Dives (Calvados).

Ces fragments sont d'un blanc éclatant et ressemblent à de la craie dure, ils sont composés de :

Matière organique.	traces impondérables.
Sous-phosphate de chaux. . .	75,91
Carbonate de chaux.	18,40
Phosphate de magnésie. . . .	3,05
Fluorure de calcium.	2,64
	100,00

Vertèbre de Plesiosaurus dolichodeirus, trouvée dans l'argile de Dives, du terrain jurassique.

Elle est pesante, d'un brun noir; elle ressemble presque à un minerai de fer.

Eau hygroscopique.	2,20
Matière organique.	4,80
Sous-phosphate de chaux. .	54,20
Phosphate de magnésie. . .	4,61
Phosphate de fer.	6,40
Carbonate de chaux. . . .	10,17
Fluorure de calcium. . . .	2,11
Silice.	9,21
Alumine.	6,30
	100,00

Grand os du Pœkilopleuron Bucklandii, des carrières de la Maladrerie calcaire de Caen.

	Tissu spongieux.	Tissu compacte.
Eau hygroscopique	traces.	traces.
Matière organique.	1,25	1,30
Sous-phosphate de chaux. . .	74,80	71,12
Carbonate de chaux.	20,43	25,31
Fluorure de calcium.	1,50	0,86
Phosphate de fer.	1,21	0,12
Silice.	0,81	1,29
	100,00	100,00

MM. Girardin et Preisser ajoutent encore l'analyse d'un os d'Ichthyosaurus, de lamentin, et d'un fragment roulé, très-probablement appartenant à l'otarie à crinière du détroit de Magellan.

Ils ont signalé, dans un coprolite ou excrément fossile d'Ichthyosaurus de Lyme-Regis (Angleterre), les principes suivants :

Sous-phosphate de chaux,
Carbonate de chaux,
Urate d'ammoniaque,
Urate de chaux,
Silice, silicate alcalin,
Oxalate de chaux.

MM. Girardin et Preisser terminent leur travail par l'analyse d'une chair momifiée, provenant de cadavres inhumés dans l'église de Saint-Pierre, de Caen.

Cette substance, assez analogue au terreau, paraît constituer le résidu solide de la putréfaction des parties molles du cadavre, elle brûle difficilement en répandant une odeur ammoniacale, très-désagréable. Elle laisse un résidu salin s'élevant à 39 pour 100 de la masse totale.

Traitée par une solution de potasse faible et bouillante, la chair momifiée s'y dissout, et donne une liqueur colorée en rouge brun; il se dégage en même temps de l'ammoniaque. Les acides précipitent de cette dissolution une matière d'un rouge brun, très-légère, volumineuse et cristalline qui reproduit toutes les propriétés de l'acide azulmique trouvé par P. Boullay dans les produits de la décomposition de l'acide cyanhydrique.

La composition est la même; elle se représente par C^5Az^2H.

MM. Girardin et Preisser font remarquer, en terminant leur travail, les modifications que les os éprouvent à la longue. Ils résistent d'autant mieux à ces altérations que les terrains sont plus secs, et qu'ils sont plus complétement soustraits à l'action de l'air.

C'est ordinairement la gélatine qui commence à disparaître; le phosphate de chaux, au contraire, augmente notablement dans les os enfouis; il est modifié dans sa composition d'une façon assez curieuse qui se représente par un simple dédoublement du phosphate ordinaire des os.

$$8CaO + 3PhO^5 = (2CaO + PhO^5) + 2\ (3CaO + PhO^5).$$

Le phosphate de chaux sesquibasique qui se forme ainsi est identique avec la phosphorite cristallisée des minéralogistes.

Le carbonate de chaux est plus abondant aussi dans les os humains anciennement enfouis, et plus abondant encore dans les os d'animaux fossiles.

Quant au fluorure de calcium, il a été vainement cherché par MM. Girardin et Preisser dans les os humains anciennement enfouis,

tandis qu'ils en ont toujours trouvé dans les os d'animaux fossiles, de sorte qu'ils se rangent à l'opinion qui considère le fluorure de calcium comme l'indice d'une origine antédiluvienne purement animale; et pensent qu'on peut distinguer ainsi les ossements humains des os qui appartiennent à d'autres espèces animales.

386. — De la présence du fluor dans les ossements tant récents que fossiles; par M. Daubeny (*Philosophical Magazine,* 3e série, t. XXV, p. 122).

Les questions que M. Daubeny a traitées dans ce Mémoire plutôt spéculatif que pratique, n'ont reçu aucune solution appuyée sur des données analytiques.

On se rappelle que MM. Girardin et Preisser ont soutenu, contrairement à l'opinion de M. Berzélius, que les os frais ne renferment pas de fluor. M. Daubeny ne semble pas se ranger à l'avis de ces chimistes; il fait remarquer que, si l'on n'a pas trouvé de fluor dans les os récents, cela tient aux obstacles que les matières animales apportent à l'analyse. C'est ainsi que l'auteur s'est assuré par l'expérience que pendant que $\frac{1}{10}$ de grain de fluorure de calcium mélangé à plus de 100 parties d'une substance minérale quelconque produisait, sous l'influence de l'acide sulfurique, une corrosion sensible sur des lames de verre, la même quantité de fluorure de calcium ne produisait aucun effet, quand on le mélangeait avec un peu de gélatine.

Un fait qui viendrait, suivant M. Daubeny, à l'appui de cette assertion, c'est l'existence du fluorure de calcium qu'on n'a jamais nié dans les ossements fossiles (M. Daubeny a trouvé 8,7 pour 100 de fluorure de calcium dans des os fossiles de Honesfield). On sait qu'en effet, dans ces ossements, la quantité de matière animale est considérablement diminuée.

Quant au rôle que M. Daubeny fait jouer au fluorure de calcium dans les os, il est tout hypothétique : « Suivant lui, l'interposition d'une matière minérale, comme le spath fluor susceptible de prendre une forme cristalline, différente de celle du phosphate de chaux des os, pourrait coopérer à donner cette liberté de mouvement aux molécules de l'élément prédominant des os, à l'aide de laquelle il se plie plus facilement aux besoins de l'économie animale, il est plus propre à s'insinuer dans les pores, de manière à former les enveloppes de ces canaux capillaires délicats qui paraissent constituer la structure des os. »

387. — Analyse des ossements récents et fossiles; par M. Middleton (*Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXV, p. 14).

M. Middleton a analysé avec soin des os récents et fossiles, et il conclut de ses expériences que l'accumulation du fluorure de calcium dans les os fossiles est tout simplement le résultat d'une infiltration. Suivant l'auteur, l'eau contiendrait le plus ordinairement du fluorure de calcium; et ce sel, dont il est facile de constater la présence dans un grand nombre de cas, serait aussi généralement répandu dans la nature que l'eau elle-même.

Les analyses de M. Middleton montrent que le fluorure de calcium se rencontre non-seulement dans les os récents des mammifères, mais aussi dans ceux des oiseaux, des reptiles et dans les coquilles des mollusques.

Enfin, tandis que MM. Girardin et Preisser ont vainement cherché le fluorure de calcium dans les os humains anciennement enfouis, M. Middleton a trouvé ce sel en quantité très-considérable dans un crâne humain enfoui depuis environ deux mille ans.

1° Colossochylus atlas, os entosternal du sternum :

	pour cent.
Phosphate de chaux.	64,95
Carbonate de chaux.	22,36
Fluorure de calcium.	11,68
Peroxyde de fer.	1,00

2° Fossile ruminant :

Phosphate de chaux.	78,00
Carbonate de chaux.	11,34
Fluorure de calcium.	10,65
Peroxyde de fer.	traces.

3° Cheval fossile :

Phosphate de chaux.	58,46
Fluorure de calcium.	11,24
Carbonate de chaux.	28,80
Peroxyde de fer.	00,60

4° Chameau fossile :

Phosphate de chaux.	62,35
Carbonate de chaux.	25,23

Fluorure de calcium	11,16
Peroxyde de fer	0,76

5° Alligator fossile :

Phosphate de chaux	75,79
Carbonate de chaux	7,40
Phosphate de peroxyde de fer	8,67
Fluorure de calcium	4,85
Carbonate de magnésie	1,76
Silice	1,50

6° Iguanodon (Wealden) :

Phosphate de chaux	35,35
Carbonate de chaux	19,59
Fluorure de calcium	11,51
Silicates insolubles	8,75
Chlorure de sodium	1,26
Soude	2,50
Magnésie et chlorure de magnésium	3,50
Alumine et peroxyde de fer	6,91
Matière organique	10,71

7° Coquilles récentes :

Carbonate de chaux	99,01
Chlorure de sodium	0,20
Fluorure de calcium traces. Matières organiques et perte.	0,79

8° Ursin de mer (Malte) :

Carbonate de chaux	98,12
Chlorure de sodium	0,48
Silicates insolubles	0,80
Fluorure de calcium	0,55

9° Morceau d'un crâne grec trouvé avec une médaille, indiquant qu'il n'a pas moins de deux mille ans de date. Il était très-friable et se pulvérisait facilement :

Phosphate de chaux	70,01
Carbonate de chaux	10,34

Fluorure de calcium	5,04
Matière organique	9,97
Matière insoluble dans les acides	1,68
Soude et chlorure de sodium	1,15
Phosphate de magnésie	1,34
Peroxyde de fer en petite quantité	

10° Crâne d'une momie égyptienne:

Matière organique	38,50
Phosphate de chaux	50,76
Carbonate de chaux	6,01
Fluorure de calcium	2,35
Phosphate de magnésie	1,14
Soude et chlorure de sodium	1,12

11° Morceau de crâne découvert dans les débris du vaisseau naufragé le *Royal Georges*. Il était encore très-cohérent et paraissait dans un état normal :

Matière organique	31,59
Phosphate de chaux	50,58
Carbonate de chaux	9,83
Fluorure de calcium	1,86
Soude	1,08
Chlorure de sodium	2,42
Magnésie et chlorure de magnésium	3,50

12° Morceau d'un crâne récent:

Matière organique	33,43
Phosphate de chaux	51,11
Carbonate de chaux	10,31
Fluorure de calcium	1,99
Soude	1,08
Chlorure de sodium	0,60
Magnésie et phosphate de magnésie	1,67

M. Middleton pense que les os d'un fœtus de six mois et demi contiennent autant de fluorure de calcium que ceux d'un adulte. Ce fait intéressant mérite d'être confirmé.

388. — Note sur le principe actif du suc gastrique; par M. PAYEN (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 654).

M. Payen a répété quelques-unes des expériences annoncées par M. Blondlot, et en a confirmé pleinement l'exactitude.

M. Blondlot a mis à la disposition de M. Payen du suc gastrique; sous l'influence de ce suc et d'une température soutenue pendant huit heures entre 36 et 39 degrés centigrades, M. Payen a obtenu les résultats suivants :

1° Les viandes cuites du bœuf et du porc (bouilli et jambon) furent désagrégées au point d'être réduites, par une légère agitation, en une substance pulpeuse, contenant quelques fibrilles;

2° L'ichthyocolle fut désagrégée et partiellement dissoute; la solution avait perdu la propriété de se prendre en gelée;

3° Des tranches d'une peau de bœuf desséchée et coupée perpendiculairement à la surface épidermique, laissèrent désagréger et dissoudre une grande partie du tissu cellulaire, montrant alors les poils dégagés et traversant l'épiderme;

4° La gélatine blanche et diaphane était liquéfiée; elle ne formait plus gelée par le refroidissement.

Les mêmes substances en volumes égaux, mises dans l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, de façon à présenter sensiblement la même acidité, n'éprouvèrent, après huit heures de contact à la température de 36 à 39 degrés, aucun changement bien appréciable; les tissus musculaires avaient conservé leurs formes et une grande résistance, et la gélatine se prit, par le refroidissement, en une gelée ferme et transparente.

M. Payen a constaté qu'un os cylindrique introduit dans l'estomac d'un chien, et retiré après cinquante heures, avait perdu près des deux tiers de son poids, et se trouvait fortement réduit dans toutes ses dimensions.

Ayant pu disposer de quantités notables de suc gastrique normal, M. Payen a isolé une substance blanche ou légèrement ambrée, diaphane, très-soluble dans l'eau, facile à dessécher, et tellement active, qu'elle peut désagréger plus de trois cents fois son poids de tissu musculaire de bœuf cuit, et beaucoup plus rapidement que ne le ferait le suc gastrique lui-même.

M. Payen propose de désigner ce principe actif du suc gastrique sous le nom de *gastérase*, et fait remarquer qu'il ne peut être confondu avec la *pepsine* préparée par M. Schwann, en faisant digérer de l'acide chlorhydrique dans l'intérieur d'un estomac de veau.

M. Payen se réserve de faire connaître plus tard les procédés à l'aide desquels il obtient la *gastérase*.

389. — Nouvelles recherches sur le principe actif du suc gastrique; par M. Lassaigne (*Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 73 et 189).

M. Lassaigne ne pense pas que l'acidité du suc gastrique dépende de la présence du biphosphate de chaux, ainsi que M. Blondlot l'avait avancé. Quelques expériences directes, tentées par M. Lassaigne, portent à croire, en effet, qu'il existe, dans le suc gastrique, du phosphate de chaux dissous à la faveur d'un acide libre, différent de l'acide phosphorique.

Les produits de la distillation du suc gastrique contiennent de l'acide hydrochlorique qui concourt certainement à l'acidité de ce fluide.

390. — De l'emploi du carbonate de lithine comme dissolvant des calculs; par M. Hure (*Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 131).

M. Hure assure qu'il a trouvé dans le carbonate de lithine un dissolvant énergique des calculs vésicaux. Un calcul humain, composé d'acide urique et d'oxalate de chaux, aurait perdu en une heure 5 centigrammes de son poids par son contact avec 20 centigrammes de carbonate de lithine dissous dans 30 grammes d'eau distillée.

391.—Recherches relatives à l'action spéciale du suc gastrique sur les calculs vésicaux; par M. Millot (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 765).

M. Millot propose le suc gastrique pour désagréger les calculs vésicaux ; ce fluide paraît agir surtout sur la matière organique qui sert de ciment aux graviers des calculs. Nous renverrions, pour plus de détails, à la lettre de M. Millot, si les résultats n'en avaient été

combattus par M. Leroy d'Étiolles (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 820). Ce dernier, après avoir rappelé que déjà Spallanzani avait considéré le suc gastrique comme un *lithontriptique*, cite quelques exemples qui invitent peu à chercher dans le suc gastrique un moyen d'attaquer les calculs vésicaux.

Dans une note ultérieure (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 985), M. Leroy d'Étiolles annonce qu'un calcul d'acide urique, pesant 0,950, a été introduit dans l'estomac d'un chien ; après quarante-huit heures de séjour, le calcul pesait 0,800. Cette déperdition s'était faite sans ramollissement et par une sorte d'usure superficielle.

392. — Mémoire sur la conservation des objets d'histoire naturelle ; par M. Gannal (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 803).

M. Gannal a injecté chaque cadavre avec cinq litres d'eau saturée à chaud d'acide arsénieux. Peu de jours après l'injection, au moment où la dessiccation du cadavre a commencé, il s'est dégagé, des divers corps ainsi préparés, une si grande quantité d'hydrogène arsénié, qu'il fut impossible de continuer la dissection. Les corps se recouvraient en outre de moisissures, si complétement et si profondément, qu'en peu de temps ils se trouvaient décomposés. Toutes les préparations arsenicales, appliquées à l'extérieur, dégagent de l'hydrogène arsénié, de sorte que l'arsenic ne conserve pas les matières animales d'une manière illimitée, bien qu'il les préserve momentanément de la putréfaction.

M. Gannal, qui était parvenu à conserver les matières animales à l'aide des sels alumineux, s'est aperçu qu'on n'arrêtait pas ainsi l'invasion des insectes ; les inconvénients qu'il a reconnus dans l'acide arsénieux d'une part, et dans les sels d'alumine de l'autre, l'ont engagé à recourir au procédé suivant : Il fait bouillir ensemble 1 kilogramme de sulfate d'alumine du commerce, 100 grammes de noix vomique et 3 litres d'eau. Il maintient l'ébullition jusqu'à ce que le liquide soit réduit à 2 litres $\frac{1}{2}$, puis il retire du feu et laisse refroidir.

Le liquide décanté sert aux injections. Le résidu est délayé avec un jaune d'œuf et s'emploie pour enduire la partie interne des peaux. Quant à la conservation des plumes et des parties délicates, elle

exige l'usage de la noix vomique en poudre ou d'une teinture alcoolique de strychnine ou de noix vomique.

393. — Recherches concernant la désinfection et la conservation des cadavres; par M. Dupré (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 241).

M. Dupré a eu l'idée de faire pénétrer, sous forme de vapeurs et de gaz, les substances antiseptiques destinées à conserver les tissus. Il injecte ces matières dans les cadavres en engageant le bec d'une cornue dans les artères principales; la cornue est ensuite convenablement chauffée. La substance d'injection qui a le mieux réussi est le produit de la distillation de matières végétales ou animales.

394. — Conservation des matières animales au moyen d'eau créosotée; par M. Pigné (*Journal de pharmacie*, 3e série, tom. V, p. 320).

Un cadavre, ou une portion de cadavre, se conserve très-bien dans une eau qui contient 10 gouttes de créosote par litre. La même eau enlève toute odeur putride à des objets déjà putréfiés; elle paraît susceptible aussi de conserver des liquides animaux, tels que la bile, le sang, le pus. Les vapeurs de créosote exercent la même influence que sa dissolution.

Ces propriétés de la créosote ne sont point neuves, mais en réglant leur emploi on rendrait un service signalé aux préparations et aux études anatomiques.

395. — Conservation des substances animales; par M. Baldacconi (*Journal de chimie médicale*, t. IX, 2e série, p. 669).

M. Baldacconi, substituant au sublimé une solution aqueuse de sel d'alembroth (chlorure double de mercure et d'ammoniaque), assure qu'il est parvenu à donner la consistance de la pierre à des tissus animaux mous et gélatineux. Les objets ainsi préparés n'éprouveraient ensuite aucune altération au contact de l'air et y conserveraient leur forme et leur couleur naturelle.

396. — Sur l'assainissement des égouts au moyen d'une poudre désinfectante, par M. Siret (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 267).

M. Siret, qui avait déjà appliqué à la désinfection des fosses d'aisances une méthode jugée favorablement par l'Académie (10 juillet 1843), est parvenu à approprier la même méthode à l'assainissement des égouts.

Pour 500 mètres d'égout il prend 75 kilogrammes d'une masse composée de :

Sulfate de fer. . . .	200
Sulfate de zinc . . .	25
Charbon végétal. . .	10
Sulfate de chaux. . .	265
	500

On ajoute de l'eau à ce mélange de manière à en former une masse solide que l'on place à l'entrée de l'égout ; les eaux en font une dissolution graduelle en passant par-dessus et se trouvent ainsi désinfectées.

397. — Note sur la dépuration des eaux potables ; par M. Bouchardat (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 236).

Les eaux putrides qui perdent complétement leur odeur et leur saveur en passant sur des filtres de charbon et de sable, retiennent encore en dissolution des principes organiques susceptibles de se putréfier de nouveau. M. Bouchardat a fait des remarques pleines d'intérêt sur les eaux qui se trouvent dans cette disposition. C'est surtout sous l'influence de petites quantités de matières organiques insolubles que la putréfaction se développe.

Ainsi de l'eau infecte, provenant de l'égout de St-Jacques, avait été filtrée à travers un filtre ordinaire de sable et de charbon et s'était dépouillée de son odeur putride ; mais, en l'examinant avec soin, on apercevait, en suspension, quelques flocons de matières organiques ; après 12 heures, elle se troubla, après 24 heures elle redevint infecte.

La même eau, amenée à une transparence parfaite, resta limpide et inodore après 12 jours de conservation.

Dans une autre expérience, de l'eau, qui avait reçu des matières animales putréfiées, fut filtrée avec grand soin et séparée dans deux flacons ; dans l'un, l'eau resta sans se corrompre, dans l'autre, où l'eau fut précipitée par une dissolution de tanin, il se développa une odeur putride après 48 heures.

Ces expériences montrent qu'il est indispensable, pour conserver des eaux dépurées, que la filtration soit parfaite et que ces eaux soient exemptes de toutes matières organiques en suspension.

398. — Sur la respirabilité du protoxyde d'azote (*De respiratione nitrogenii oxydulati, commentatio inauguralis per Philippum Zimmermann.* Marburgi, 1844, in-4°).

Les expériences qu'on avait jusqu'à présent entreprises relativement à l'action physiologique du gaz protoxyde d'azote, étaient souvent contradictoires. M. Zimmermann vient de communiquer sur ce sujet des données très-précises dans une dissertation inaugurale latine, soutenue devant la Faculté de médecine de Marbourg. La première partie de cette dissertation est consacrée à un exposé historique, dans lequel sont rapidement passées en revue les expériences de Priestley, de Davy, de Pfaff, de Joseph Frank, etc., sur le protoxyde d'azote. La seconde partie renferme les recherches expérimentales que M. Zimmermann a lui-même faites sur ce gaz.

On sait que le nitrate d'ammoniaque donne, par la calcination, du protoxyde d'azote pur. Ce fut le procédé employé par M. Zimmermann ; le gaz, conduit dans un gazomètre, fut mis en communication avec un grand ballon en verre, destiné à recevoir l'animal soumis à l'expérience.

Un lapin sauvage, plongé *pendant vingt minutes* dans une atmosphère de protoxyde d'azote, a présenté les phénomènes suivants : anxiété, paralysie apparente des muscles, et particulièrement de ceux du train postérieur ; respiration vive, battement de cœur précipité et irrégulier, légères convulsions, mort apparente. Tout le gaz ayant été épuisé, l'animal fut retiré de l'appareil. Rendu à l'influence de l'air libre, il ne tarda pas à sortir de sa torpeur. Après trois jours d'intervalle, le même lapin, plongé

pendant trois heures vingt minutes dans le protoxyde d'azote, revint également à la vie après avoir offert à peu près les mêmes symptômes.

Un lapin domestique, âgé de six semaines, mourut après avoir vécu deux heures quarante-cinq minutes dans le protoxyde d'azote. Un autre lapin domestique, âgé de six semaines, succomba au bout de deux heures trente minutes, sans avoir présenté la moindre convulsion. Un troisième lapin domestique, âgé d'un an, mourut déjà au bout de deux heures quinze minutes.

De trois pigeons soumis à la même expérience, l'un est revenu à la vie après deux heures de séjour dans le protoxyde d'azote; un autre a supporté pendant une heure quarante-cinq minutes l'action de ce gaz, et le troisième, très-jeune, est mort au bout d'une heure trente minutes.

Il résulte de ces expériences que l'âge et la vigueur des individus peuvent faire retarder ou avancer l'action mortelle du protoxyde d'azote, mais que cette action est immanquable après un temps plus ou moins long.

M. Zimmermann a ensuite expérimenté sur lui-même l'effet de ce gaz; et il a été à même de constater l'exactitude des observations de M. Davy. Après avoir, par une forte expiration, chassé tout l'air contenu dans les poumons, M Zimmermann s'est servi d'un tube communiquant avec le gazomètre, pour inspirer le protoxyde d'azote, en fermant exactement les narines pour empêcher l'introduction de l'air atmosphérique. Aussitôt il sentit le goût sucré caractéristique de ce gaz, en même temps qu'il éprouva une chaleur bienfaisante et un sentiment de plénitude dans les poumons. La respiration devint plus profonde et plus fréquente, le pouls rapide et irrégulier. Les yeux brillèrent et l'ouïe devint d'une extrême sensibilité. Bientôt une sensation de fourmillement parcourut tous ses membres, surtout les membres inférieurs; enfin, tous ces symptômes, qui se font sentir après huit ou dix inspirations, sont accompagnés d'un mouvement d'hilarité et de rire continuel. Pour éprouver ce phénomène singulier, une seule inspiration ne suffit pas. M. Zimmermann assure avoir ressenti, après cette expérience, un dégoût prononcé pour les aliments.

L'auteur ne s'est pas arrêté là : il a cherché à se rendre compte des phénomènes observés dans ces expériences. Dans l'air atmosphérique, l'oxygène ne forme que la cinquième partie du mélange;

dans le protoxyde d'azote, au contraire, l'oxygène est très-condensé (pour chaque volume d'azote, il y a un demi-volume d'oxygène), de telle sorte que si ce gaz était décomposé, il fournirait aux poumons une quantité d'oxygène bien supérieure à celle de l'air atmosphérique. M. Zimmermann admet qu'il en est ainsi, et croit en trouver la preuve dans une production d'acide carbonique plus forte, tant que dure la respiration du protoxyde d'azote; voici les nombres que fournit M. Zimmermann, sur la proportion d'acide carbonique :

Dans l'espace de 25 minutes (respiration d'un lapin), la quantité d'acide carbonique expiré était 0,5279 = 1,2668 gr. dans une heure.

Dans une seconde expérience (20 minutes), la quantité d'acide carbonique était 0,4226 = 1,2678 gr. dans une heure.

Dans une troisième expérience (31 minutes), la quantité d'acide carbonique était 0,7135 = 1,3809 gr. dans une heure.

Dans une quatrième expérience (28 minutes), la quantité d'acide carbonique était 0,6725 = 1,441 gr. dans une heure.

La moyenne est donc 1,300 gr. d'acide carbonique expiré dans l'espace d'une heure. Dans l'état normal, un lapin qui consomme l'air atmosphérique ne produit en acide carbonique que 0,800 gr.

Ces expériences ont été faites avec beaucoup de soin. Le protoxyde d'azote, avant d'arriver dans le réservoir occupé par l'animal soumis à l'expérience, était lavé dans un premier flacon rempli de sulfate de fer, afin d'enlever toute trace de bioxyde d'azote; de là, il passait dans un second flacon contenant une solution de potasse caustique; enfin, il traversait un troisième flacon, rempli d'acide sulfurique concentré, où il se desséchait complétement. L'acide carbonique formé par la respiration était condensé dans un appareil convenable, après avoir été préalablement desséché par du chlorure de calcium. L'appareil était pesé avant et après l'expérience. La différence de poids indiquait la quantité d'acide carbonique expirée dans un temps déterminé.

399. — Observations critiques sur la théorie des phénomènes chimiques de la respiration; par M. Gay-Lussac (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 5).

M. Gay-Lussac s'est livré, dans cet article, à une discussion assez étendue des théories chimiques de la respiration, en insistant plus particulièrement sur les expériences de M. Magnus, et sur la valeur que les chimistes et les physiologistes se sont plu à leur accorder. C'est un article de critique pure, dont le raisonnement seul fait tous les frais; en revanche, M. Gay-Lussac promet des expériences.

Les résultats obtenus par M. Magnus sont d'une grande simplicité: il fait passer un courant d'hydrogène ou d'azote dans le sang, ou bien il extrait les gaz contenus dans ce liquide par une application ingénieuse du vide, et il reconnaît ainsi que le gaz acide carbonique, l'azote et l'oxygène existent à l'état de dissolution dans le sang veineux et dans le sang artériel; il détermine la proportion de ces différents gaz aussi exactement que le permettent les méthodes d'extraction qu'il met en usage; M. Magnus constate enfin, que pour une proportion d'acide carbonique peu différente, le sang veineux contient moitié moins d'oxygène que le sang artériel.

Il est inutile de rappeler les expériences contradictoires qui existaient dans la science avant ce travail. On contestait jusqu'à la présence des gaz dans le sang; le sang veineux et le sang artériel n'offraient une opposition bien réelle que dans leur aspect, et l'on pouvait désespérer de saisir et surtout de mesurer les différences très-délicates peut-être, mais certainement très-nombreuses qui existent entre le sang des artères et celui des veines.

Les faits de M. Magnus exposés avec clarté, discutés avec réserve, accueillis depuis huit ans par une approbation unanime, ne reçoivent plus aujourd'hui l'agrément de M. Gay-Lussac.

M. Gay-Lussac fait d'abord peser son doute sur les résultats; ainsi, en parlant de la présence du gaz dans le sang: « C'est un « fait acquis à la science, dit-il, si les expériences de M. Magnus « sont incontestables. » Plus loin, M. Gay-Lussac n'est pas plus satisfait des efforts de M. Magnus pour extraire les gaz du sang à l'aide du vide, bien que M. Magnus soit parvenu à mesurer les gaz

et à déterminer leur rapport en volume. Comme le vide n'extrait ainsi qu'une partie des gaz contenus dans le sang, M. Gay-Lussac ajoute : « On ne doit pas moins admettre que les fractions d'acide carbo- « nique obtenues par M. Magnus doivent être proportionnelles aux « quantités absolues contenues dans chaque espèce de sang, et que « si par le fait elles ne l'étaient pas, il n'y aurait autre chose à « conclure que les expériences de M. Magnus sont tout à fait in- « complètes, et qu'elles ne peuvent prêter aucun appui à la nou- « velle théorie de la respiration. »

M. Gay-Lussac poursuit ainsi la discussion avec une rigueur inflexible, attaquant jusque dans les dernières conséquences la théorie de la respiration, à laquelle se rangeaient d'elles-mêmes les expériences de M. Magnus. Nous ne suivrons pas cette critique dans tous ses détails; il faudrait rétablir un très-grand nombre des données physiologiques admises par M. Gay-Lussac, qui se relâche en plusieurs points très-contestables, de la sévérité qu'il exerce à l'égard du professeur de Berlin.

Des faits nouveaux, des faits importants comme ceux qu'on doit à M. Magnus, ne pouvaient, en physiologie surtout, échapper à l'atteinte des hypothèses. La dissolution de l'oxygène dans le sang, sa proportion double dans le sang artériel, sa diffusion dans toute l'économie animale, conduisaient à l'idée simple d'une oxygénation générale s'accomplissant dans les vaisseaux capillaires et dans l'intimité des tissus, partout où le sang pénètre. La présence de l'acide carbonique, dans le sang artériel et dans le sang veineux, éloignait la théorie de la respiration, assez vieille d'ailleurs pour être bientôt rajeunie, qui admet la production directe de l'acide carbonique dans les poumons. Mais qu'on ne pense pas que M. Magnus tire ses conclusions d'une manière bien absolue; nous le citons à son tour : « Il est très-probable que l'oxygène aspiré est absorbé dans « les poumons par le sang, qui le transporte ensuite dans tout le « corps où, rendu dans les vaisseaux capillaires, il détermine la for- « mation de l'acide carbonique. Je dis que tout ceci est vraisem- « blable, parce que tant qu'on n'aura pas prouvé que l'acide car- « bonique expiré est remplacé par un volume égal d'oxygène, il « sera toujours possible d'admettre qu'une partie au moins de « l'oxygène absorbé entre en combinaison avec le sang sans pro- « duire justement de l'acide carbonique. Quant à la formation de « ce dernier corps, ce qui avait fait présumer qu'elle avait lieu

« dans les poumons, c'est probablement qu'à cette époque on « n'avait pu encore, nous l'avons dit, retrouver ce gaz dans le « sang. »

Il y a loin de ce ton à une querelle scolastique où l'on s'échauffe à propos de théories. M. Magnus pouvait se croire, à la faveur des expressions calmes et réservées qu'il emploie, abrité jusqu'à de nouvelles expériences. Mais M. Gay-Lussac ne veut rien à demi : les expériences de M. Magnus ne comblent pas toutes les lacunes de la théorie : « alors elles s'infirment réciproquement et n'ont « absolument aucune valeur. » C'est M. Gay-Lussac qui parle de nouveau et que nous copions textuellement.

M. Gay-Lussac commence par douter des expériences de M. Magnus; il doute ensuite de la théorie à laquelle ces expériences sont favorables. M. Gay-Lussac ne se sert pas moins plus tard des expériences pour attaquer la théorie, et de la théorie pour détruire les expériences. Cela ressemble trop à toutes les discussions d'une stérilité scientifique, aujourd'hui bien avérée, dans lesquelles on tenait à faire battre, comme en champ clos, deux convictions contraires. Soustraction faite des sentiments opposés, on a, d'un côté, les expériences de M. Magnus, de l'autre, les raisonnements de M. Gay-Lussac, en attendant les expériences promises.

400. — Expériences sur la qualité nutritive des tourteaux de la graine de sésame; par MM. DE GASPARIN et PAYEN (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 797).

La graine de sésame, après avoir fourni l'huile qu'elle contient, laisse un résidu désigné sous le nom de tourteau de sésame. MM. de Gasparin et Payen, après en avoir fait l'analyse, ont cherché quel parti on pourrait en tirer dans la nourriture et l'engraissement des bestiaux.

L'analyse les a conduits à la composition suivante pour le tourteau normal.

Substances azotées .	44,135	Azote . . .	6,79
Matières organiques non azotées. . . .	19,723		
Substances minérales	18,000		

Huile	8,172
Eau	9,970
	100,000

Le lait d'une brebis, mise au régime du tourteau, a été soumis à l'analyse en même temps que le lait d'une brebis paissant en liberté; 100 centimètres cubes de lait ont été évaporés de part et d'autre, et le résidu traité par l'éther. La caséine a été déterminée d'après la quantité d'azote contenu dans ce résidu.

Le lait de la brebis, soumise au régime du tourteau, a fourni un résidu de 19,50, renfermant 6,69 de matières grasses, et 6,92 de caséum.

Le lait de la brebis paissant en liberté a fourni 24,40 de résidu, renfermant 10,50 de matières grasses et 7,54 de caséine (pour 100 centimètres cubes de lait). Le lait provenant de toutes les traites du troupeau mélangées, a donné 18,1 de résidu après complète dessiccation dans le vide.

L'alimentation par le tourteau n'avait nullement modifié la saveur du lait.

MM. de Gasparin et Payen ont ensuite constaté l'influence du régime des tourteaux de sésame sur une vache des étables de M. Damoiseau; le lait fut comparé avec celui d'une vache bonne laitière recevant l'alimentation habituelle.

La vache soumise au régime habituel a donné 15 litres et demi de lait.

La vache nourrie de tourteaux, 17 litres d'un lait de saveur excellente ; 6766 gr. de tourteau avaient remplacé 32 kil. de betteraves.

Quant à la composition du lait, elle offrit la différence suivante :

Avec l'alimentation habituelle, 100 centimètres cubes de lait laissèrent un résidu de 13,840, contenant 3,530 de beurre; avec le régime du tourteau, le résidu fut de 13,930, contenant 4,87 de beurre.

Comme la brebis enfermée durant le régime du tourteau avait été soustraite aux conditions ordinaires, MM. de Gasparin et Payen s'attachent surtout aux résultats obtenus avec la vache, et concluent : que le tourteau de sésame peut être considéré comme un bon aliment pour les vaches laitières et sans doute pour plusieurs autres animaux nourris ou engraissés dans les fermes; si des résultats contraires ont été obtenus ailleurs, cela tiendrait peut-être à l'altéra-

tion des tourteaux par des *moisissures* ou la rancidité de leur huile, surtout s'ils avaient été gardés trop longtemps et sans les soins convenables.

401. — Observations sur l'action du sucre dans l'alimentation des granivores; par M. Félix Letellier (*Ann. de chim. et de phys.*, t. XI, p. 150).

Quelques expériences tentées sur les pigeons et les tourterelles avaient porté M. Chossat à conclure que le sucre pouvait se convertir en graisse dans le travail de l'alimentation. Ces expériences n'ont pas satisfait M. Letellier, qui a cru reconnaître que dans les différents exemples sur lesquels s'appuyait M. Chossat, la graisse trouvée à la mort était le reste de celle qui préexistait.

M. Letellier a tenté plusieurs expériences avec l'intention de se fixer sur ce point intéressant de physiologie.

Il a expérimenté exclusivement sur des tourterelles qui avaient fourni les résultats les plus favorables à l'opinion de M. Chossat, et qui offrent aussi un poids et un volume beaucoup moindres que les pigeons.

M. Letellier a pris du sucre de canne en pain, pulvérisé et humecté avec une quantité d'eau convenable qui permît de le réunir en masses faciles à ingérer.

La présence de l'eau a l'avantage de prolonger la vie des tourterelles, pour lesquelles le sucre sec semble une substance délétère.

La quantité de sucre prise par jour a été de 13 à 16 grammes pour chacun des oiseaux mis en expérience.

Quant à la quantité de graisse qui préexistait, elle a été déterminée en sacrifiant sept tourterelles bien portantes. La graisse contenue dans leurs corps a été déterminée de la manière suivante : M. Letellier disséquait la peau avec la graisse qui la doublait, il y réunissait la graisse trouvée dans l'abdomen autour des principaux viscères, et lorsque la quantité en paraissait assez forte, il en retirait immédiatement une grande partie par la fusion à la chaleur du bain-marie. Ce résidu était mis à plusieurs reprises en digestion dans l'éther jusqu'à parfait épuisement.

Le reste de l'animal était ensuite coupé par morceaux, desséché à + 100 degrés et mis comme ci-dessus en digestion dans l'éther.

On finissait, après dessiccation préalable, par le pulvériser et on le traitait de nouveau par le même agent.

La graisse était pesée après complète évaporation de l'éther et de l'eau.

Le minimum de graisse rapporté à la masse du corps, était de 10 pour 100, et le maximum de 21 pour 100; la moyenne de 15,85 pour 100.

Sept tourterelles ont été soumises au régime du sucre : deux ont eu leur régime modifié par une diminution du sucre, qui a été réduit à 10 grammes, mais elles ont reçu en compensation 12 grammes de blanc d'œuf coagulé. Cette modification ne les a point placées dans des conditions plus favorables, car chez l'une la graisse s'est trouvée réduite à 3 et chez l'autre à 4 pour 100. Mais la moyenne de leur existence, qui se terminait chez toutes par l'épuisement, a été de 17 jours; tandis que la moyenne d'existence des cinq autres tourterelles n'a été que de 11 jours.

Quant à la quantité de graisse, elle s'est trouvée au maximum de 15 et au minimum de 3 pour 100; en moyenne, de 6,3. Ainsi la graisse contenue dans le corps de sept tourterelles, soumises au régime du sucre, a diminué des trois cinquièmes. Il ne faudrait pas en conclure néanmoins que le sucre ne peut pas se transformer en graisse dans l'acte de la nutrition. Il faut se borner, comme l'a fait M. Letellier, à dire que le sucre ne favorise pas la production de la graisse.

Ces expériences s'ajoutent à toutes celles qui attestent que l'alimentation durable est impossible avec un seul aliment. Un tel régime amène avec rapidité le dépérissement des organes et l'extinction de toutes les facultés. La graisse, qui constitue l'élément le plus mobile, disparaît dans la proportion des trois cinquièmes, tandis que le corps entier diminue d'un tiers environ; mais rien ne prouve que le sucre n'a pas pu contribuer à la conservation des deux cinquièmes de graisse qui subsistent.

Ce principe se trouve confirmé par quelques expériences que M. Letellier a annexées au travail dont nous avons exposé l'objet principal. Il a reconnu que le sucre de lait était encore moins propre que le sucre de canne à l'entretien de la vie. Il lui a été également impossible de faire vivre trois tourterelles en les nourrissant exclusivement de beurre. La moyenne de leur existence a été de 18 jours; la perte de leur poids, de deux cinquièmes, et bien que

les oiseaux eussent été saturés de cet aliment gras, la diminution de la graisse a été aussi notable que chez les tourterelles nourries de sucre.

M. Letellier a aussi déterminé la quantité d'acide carbonique fourni par plusieurs tourterelles soumises aux différents régimes qui viennent d'être exposés, ou bien entièrement privées d'aliments.

Cette proportion s'est élevée, en moyenne, par heure,

à 0gr.,852 d'acide carbonique pour deux tourterelles nourries avec du millet.
à 0 ,715 d'acide carbonique pour une tourterelle soumise depuis trois jours au régime du sucre.
à 0 ,623 d'acide carbonique pour deux tourterelles nourries avec du beurre depuis 5 ou 6 jours.
à 0 ,429 d'acide carbonique pour une tourterelle privée d'aliments pendant sept jours.

Il paraît ainsi démontré que le sucre et le beurre, bien qu'ils soient impropres à l'entretien prolongé de la vie, peuvent contribuer à la production de l'acide carbonique, et ralentir la destruction des organes.

402. — Expériences sur l'engraissement des oies; par M. Persoz (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XVIII, p. 245).

Dix oies de même âge, et de force sensiblement égale, furent privées de nourriture pendant environ 12 heures, et pesées au bout de ce temps. L'une d'elles fut immédiatement tuée, et M. Persoz détermina : 1° le poids du sang égal à 157 grammes.

2° Celui de la graisse qui entourait les intestins = 100 grammes.

3° Le poids de la graisse du tissu sous-cutané et des autres parties du corps = 212 grammes.

4° Le poids du foie = 61 grammes.

M. Persoz a considéré que ces nombres déterminés sur une seule oie pouvaient servir de bases aux calculs des modifications survenues aux neuf autres oies, à la suite de l'alimentation par le maïs.

Après quelques remarques sur l'état physiologique des oies soumises à ce régime, M. Persoz se croit autorisé à tirer les conclusions suivantes :

1° L'oie, en s'engraissant, ne s'assimile pas seulement la graisse

contenue dans le maïs, elle en forme elle-même une certaine quantité aux dépens de l'amidon et du sucre contenus dans la même graine, et peut-être aussi à l'aide de sa propre substance, puisque la quantité de graisse formée en elle est ordinairement plus du double de celle qui se trouvait dans le maïs.

2° Après avoir été engraissée, une oie contient une quantité de graisse supérieure à l'augmentation de son poids.

3° Le sang des oies soumises à l'engraissement change de composition : il devient riche en graisse; l'albumine disparaît ou se modifie.

4° Il semble exister une relation entre le développement du foie et la quantité de graisse produite.

M. Persoz ajoute à ce travail quelques remarques intéressantes sur la quantité d'huile contenue dans le maïs.

Du maïs récolté en 1842 a fourni pour 100, 7,85 d'huile.

Du maïs récolté en 1843, une année plus tard, n'a fourni, pour 100, que 3,4 d'huile.

La différence de ces deux analyses, faites à la même époque, dépend nécessairement de l'influence annuelle des récoltes, ou du temps plus ou moins long durant lequel le maïs a été conservé.

Les expériences de M. Persoz ne permettent pas d'établir la part que l'on doit faire à ces deux circonstances, mais il se promet d'y revenir dans des expériences ultérieures.

403. — Sur les changements que peut éprouver la composition du lait de la vache suivant l'exercice et la nourriture de l'animal; par le docteur Lyon Playfair (*Philosophical Magazine*, 3e série, vol. XXII, p. 281).

M. Playfair s'est proposé d'appeler l'attention des nourrisseurs sur les causes qui peuvent faire varier les produits d'une laiterie.

Dans les analyses du lait, on a coutume d'évaporer et de dessécher à 100 degrés un certain poids de lait auquel on ajoute souvent quelques gouttes d'un acide volatil. Le résidu pesé est épuisé par l'éther bouillant et jeté sur un filtre taré. Le poids du mélange de sucre et de caséum desséché à 100 degrés indique par différence la matière grasse enlevée par l'éther. Le sucre est séparé du caséum par l'eau bouillante et le caséum des matières organiques par la calcination.

Dans cette méthode, employée d'abord par M. Péligot, puis par MM. Boussingault et Lebel, les sels solubles dans l'eau se dissolvent avec le sucre, de sorte que l'on porte trop haut le poids du sucre de lait; tandis que les matières inorganiques insolubles se trouvent seules dosées par la calcination du caséum.

Pour obvier à cette cause d'erreur, M. Playfair évapore à sec la solution aqueuse contenant le sucre et les sels solubles; par la calcination du résidu, d'abord séché à 100 degrés, il peut déduire le poids du sucre et celui des matières inorganiques solubles. Ainsi modifiée, cette méthode d'analyse n'est pas encore à l'abri d'un reproche grave que lui adresse M. Haidlen; d'après ce chimiste, le caséum se dissout notablement dans l'eau chargée de certains sels.

Il est donc fort à craindre qu'une certaine quantité de caséum n'ait été dosée comme sucre de lait dans les analyses de M. Playfair.

9 échantillons de lait, fourni dans les premiers jours d'octobre, par une seule vache, bonne laitière, ont donné, pour 100 parties :

	Caséum.	Beurre.	Sucre.	Sels.	Eau.
1°	5,4	3,7	3,8	0,6	86,5
2°	3,9	5,6	3,0	0,5	87,0
3°	4,9	5,1	3,8	0,5	85,7
4°	5,4	3,9	4,8	0,5	85,4
5°	3,9	4,6	4,5	0,7	86,3
6°	3,9	6,7	4,6	0,6	84,2
7°	2,7	4,9	5,0	0,5	86,9
8°	3,9	4,6	3,9	0,5	87,1
9°	3,5	4,9	3,8	0,5	87,3
Moyenne des 9 expériences	4,2	4,9	4,1	0,5	86,3

Chacun des échantillons analysés a été pris dans la masse bien mélangée du lait fourni dans une des deux traites du matin ou du soir.

Pendant les 7 dernières expériences, la vache était nourrie dans l'étable, de foin, d'avoine, de fèves et de pommes de terre.

M. Playfair a voulu s'assurer si, comme on l'a avancé, la graisse des animaux se trouve toute formée dans leurs aliments; et il déduit de ses expériences que le poids du beurre, obtenu par l'analyse du

lait, est toujours bien plus considérable que celui des matières grasses contenues dans les divers aliments donnés à la vache. Ainsi, en prenant la moyenne de 4 expériences, les aliments auraient pu fournir seulement 420 de matière grasse, tandis que la vache aurait donné 1108 de beurre. Suivant M. Liebig, le foin contient 1,56 pour 100 de matière grasse, et les pommes de terre 0,3. M. Braconnot en a trouvé 0,70 dans les fèves, et M. Vogel 2 pour 100 dans l'avoine. Ce sont ces nombres qui ont servi de bases aux calculs de M. Playfair (1).

Enfin il admet que la respiration plus ou moins active de la vache peut avoir une grande influence sur les proportions du beurre. C'est ainsi qu'il explique que le lait de l'échantillon n° 1, fourni après une journée dans les champs, est moins riche en beurre que le lait n° 2, recueilli le lendemain matin, après une nuit de repos dans une étable chaude. *A l'étable, le jeu des organes respiratoires est moins fréquent que dans les champs, moins d'oxygène vient exercer son action comburante.* La chaleur de l'étable serait donc, d'après M. Playfair, équivalente à une certaine quantité d'aliments non azotés, et les nourrisseurs devraient apporter les plus grands soins à éviter toutes les causes qui tendent à accélérer la respiration et par suite la combustion.

M. Playfair fait remarquer, en outre, que les aliments riches en fécule augmentent la quantité du lait et la proportion du beurre, bien qu'ils ne contiennent que très-peu de matière grasse ; et il cite, à l'appui de cette opinion, l'expérience pratique des nourrisseurs écossais.

Les conditions nécessaires à la formation du caséum dans le lait paraissent tout à fait différentes de celles qui favorisent la production du beurre ; ainsi, d'après M. Playfair, le lait d'une vache gardée à l'étable serait moins riche en caséum que celui de la même

(1) M. Playfair a accepté sans contrôle les résultats de MM. Liebig et Vogel ; ces bases de son calcul sont contestées par M. Boussingault dont on connaît toute l'autorité en pareille matière ; ce dernier chimiste trouve dans le foin 3,8 pour 100 de matière soluble dans l'éther et 5,5 pour 100 dans l'avoine. Aussi arrive-t-il à conclure que les aliments ordinaires de la vache contiennent une quantité de matières grasses qui excède toujours celle qui se rencontre tant dans le lait rendu, que dans les excréments.

Boussingault, *Économie rurale*, t. II, p. 618.

vache en liberté dans les champs. Le caséum se formerait aux dépens des tissus, et l'exercice serait indispensable pour aider à cette transformation. C'est à cette dépense de force, produite par le jeu des tissus, que l'auteur attribue la quantité si considérable de caséum trouvée par M. Boussingault dans le lait de la vache, immédiatement après le part. On arriverait ainsi, par une combinaison bien entendue d'exercice ou de repos, à faire dominer à volonté, dans le lait des vaches, le fromage ou le beurre.

Pour retarder la fermentation putride du lait, si fréquente surtout pendant l'hiver dans les grandes fabriques de beurre, M. Playfair a proposé d'employer la fermentation acétique qui d'ailleurs s'établit d'elle-même pendant l'été. On ajoute au lait frais une certaine quantité de lait que l'on a fait aigrir en le tenant convenablement pendant quelques heures à une température de 40 degrés. La fermentation acétique ne tarde pas à s'établir dans la masse, et le caséum, coagulé, se trouve protégé d'une putréfaction immédiate.

M. Playfair affirme que le beurre provenant de ce lait aigri est excellent et tout à fait dépourvu du goût rance qui distingue ordinairement le beurre fabriqué pendant l'hiver.

404. — Analyses comparées de l'aliment consommé et des excréments rendus par une tourterelle, entreprises pour rechercher s'il y a exhalation d'azote pendant la respiration des granivores; par M. Boussingault (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XI, p. 433).

La tourterelle, soumise à l'observation par M. Boussingault, était depuis longtemps nourrie uniquement avec du millet; elle fut mise dans une cage dont le fond, recouvert par une plaque de verre, laissait recueillir sans aucune perte les excréments. Le millet donné comme nourriture était contenu dans un vase de porcelaine un peu profond, ayant une capacité sensiblement conique, la petite base du cône formant l'orifice de la mangeoire; à l'aide de cette disposition, la tourterelle n'a pas laissé tomber un seul grain de millet dans la cage.

Dès le commencement des expériences, le millet, destiné à l'alimentation, fut conservé dans un flacon bouché, afin que pendant toute leur durée la proportion d'humidité qu'il contenait restât constamment la même. Chaque jour, à la même heure, on pesait

une certaine quantité de graine que l'on mettait dans la mangeoire, après avoir enlevé et pesé celle qui restait de la ration donnée la veille. On connaissait ainsi, avec exactitude, le millet qui avait été consommé en vingt-quatre heures, et bien que la nourriture ait été de la sorte donnée à discrétion, la tourterelle s'est rationnée elle-même avec assez de régularité.

Ses excréments étaient recueillis tous les jours au moment où l'on donnait la ration de millet; ils ont constamment offert la même apparence, la même forme sphéroïdale, et leur consistance permettait de les enlever avec facilité; à la fin d'une expérience on détachait de la plaque de verre qui recouvrait le plancher de la cage les quelques parcelles de matières qui étaient restées adhérentes. Les excréments rendus dans les vingt-quatre heures ont d'abord été pesés humides; immédiatement après la pesée on les desséchait dans une étuve chauffée à 40 ou 50 degrés. On s'est astreint à cette basse température, dans la crainte, probablement exagérée, de dissiper quelques principes volatils azotés. La température de la chambre dans laquelle séjournait la tourterelle ne dépassa jamais 10 à 11 degrés; de sorte que les déjections, avant de passer à l'étuve, se trouvaient à l'abri de toute fermentation qui aurait pu donner lieu à des vapeurs ammoniacales.

Les expériences ont été divisées en deux séries; la première série comprend cinq jours d'observations; la seconde, sept jours.

Aliments consommés et excréments rendus par une tourterelle pendant cinq jours. — 1re expérience.

	POIDS à l'état normal.	POIDS à l'état sec.	EAU contenue.	PRINCIPES CONTENUS DANS L'ALIMENT ET L'EXCRÉMENT.					POIDS de la tourterelle avant et après l'expérience.
				carbone.	hydrogène.	oxygène.	azote.	matières salines.	
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Millet consommé.	76,64	65,91	10,73	30,37	4,15	27,52	2,17	1,70	Au commencement. 187,90
Excréments rendus.	37,30	15,04	22,26	5,96	0,77	5,15	1,39	1,77	A la fin. 186,27
Principes éliminés en cinq jours.				24,41	3,38	22,37	0,78	«	

Aliments consommés et excréments rendus par une tourterelle pendant sept jours. — 2e expérience.

	POIDS à l'état normal.	POIDS à l'état sec.	EAU contenue.	PRINCIPES CONTENUS DANS L'ALIMENT ET L'EXCRÉMENT.					POIDS de la tourterelle. avant et après l'expérience.
				carbone.	hydrogène.	oxygène.	azote.	matières salines.	
	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
Millet consommé.	117,62	101,15	16,47	46,60	6,36	42,24	3,34	2,61	Au commencement. 186,70
Excréments rendus.	62,99	24,056	38,934	9,77	1,20	8,31	2,20	2,58	A la fin. 185,47
Principes éliminés en sept jours.				36,83	5,16	33,93	1,14	»	
Principes éliminés en douze jours.				61,24	8,54	56,30	1,92	»	
Principes éliminés en vingt-quatre heures.				C. 5,10	H. 0,71	O. 4,69	Az. 0,16	»	
Carbone brûlé dans une heure.				0,212	»	»	»	»	

En prenant la moyenne des résultats, on trouve qu'une tourterelle pesant environ 187 grammes, brûle, en respirant pendant vingt-quatre heures, 5gr.,10 de carbone; elle émet, en conséquence, dans le même espace de temps, 18gr.,70 d'acide carbonique et 0gr.,16 d'azote; soit en volume: acide carbonique, 9lit.,441; azote, 0lit.,126. D'où il résulte, que l'azote exhalé provenant de l'organisme, est à peu près le centième en volume de l'acide carbonique produit, résultat conforme, quant au fait de l'exhalation de l'azote, à celui obtenu par Dulong et par M. Despretz, mais qui en diffère notablement sous le rapport quantitatif, en ce que l'azote exhalé, si on le compare au gaz acide carbonique, est en proportion beaucoup plus faible que dans les expériences de ces physiciens. Néanmoins, toute minime que soit cette quantité d'azote, elle constitue cependant le tiers de celle qui entre dans la ration alimentaire de la tourterelle; dans la condition de nourriture où se trouvait placé ce granivore, les déjections ne renfermaient plus que les deux tiers de l'azote qui préexistait dans le millet consommé.

Ainsi, indépendamment des modifications que les aliments, ou plutôt le sang qui en dérive, subissent pendant la combustion respiratoire, on peut concevoir qu'une partie des principes azotés de l'organisme éprouve une combustion complète, de manière à donner lieu à de l'acide carbonique, à de l'eau et à de l'azote, à moins de supposer que sous certaines influences l'azote des composés quaternaires peut être éliminé en partie, en donnant naissance, par cette élimination, à des composés ternaires.

En consultant le tableau qui résume les deux expériences, on s'aperçoit que l'hydrogène et l'oxygène éliminés ne sont pas dans le rapport voulu pour constituer l'eau. En effet, l'oxygène dissipé dans un jour étant 4gr.,69, exigerait 0gr.,636 d'hydrogène; par conséquent, l'hydrogène excédant, qui est brûlé comme l'est le carbone par le concours de l'oxygène de l'air, est alors 0gr.,07.

En considérant la respiration comme un phénomène de combustion, les données précédentes indiqueraient qu'une tourterelle du poids de 187 grammes, respirant librement dans une atmosphère à 8 ou 10 degrés centigrades, où elle brûle en vingt-quatre heures 5gr.,10 de carbone et 0gr.,07 d'hydrogène, peut dégager assez de chaleur pour entretenir sa masse à une température à peu près constante de 41 à 42 degrés, tout en volatilisant l'eau qui sort par la transpi-

ration pulmonaire et cutanée, eau dont la quantité, comme on va le voir, s'élève à plus de 3 grammes.

Dans une première expérience la tourterelle, soumise au régime du millet, a bu en deux jours. . . . . 12gr.,80 d'eau distillée.

Dans une autre expérience. . . . . . 12 ,70

En quatre jours. . . . . 25 ,50; par jour 6,378.

Il est possible maintenant d'estimer approximativement la quantité d'eau que l'animal perdait par la transpiration :

En douze jours la tourterelle a pris, avec les 194gr.,26 de millet consommé, eau.	27gr.,30
Eau bue directement.	76 ,50
Eau entrée.	103 ,80
Eau contenue dans les 100gr.,29 d'excréments humides	71 ,19
Différence ou eau sortie par la transpiration pulmonaire et cutanée.	32 ,61
Par jour.	2 ,73
Eau formée dans un jour par les 0gr.,07 d'hydrogène excédant	0 ,63
Eau totale éliminée en vingt-quatre heures par la transpiration	3 ,36.

M. Boussingault a déterminé ensuite la quantité d'acide carbonique formée pendant la respiration de trois tourterelles. La première, qui avait été l'objet des recherches précédentes et qui recevait le même régime, a fourni les résultats qui sont consignés dans le tableau suivant :

DURÉE de L'EXPÉRIENCE.	TEMPÉRATURE de la cloche. au commencement.	TEMPÉRATURE de la cloche. à la fin.	ACIDE carboniqne dosé.	ACIDE carbonique produit en 1 heure.	CARBONE brûlé dans 1 heure.	REMARQUES.	ÉPOQUES DE LA JOURNÉE.
h. m.	degrés.	degrés.	gr.	gr.	gr.		
5 13	»	15,5	4,579	0,854	0,223	de jour.	de 11 h. 12 m. à 4 h. 25 m.
6 43	13,0	15,0	7,611	1,133	0,309	de jour.	de 7 — 48 — à 2 — 31 —
6 00	13,5	13,0	5,100	0,850	0,230	de jour.	de 10 — 55 — à 4 — 55 —
3 26	13,0	15,0	1,844	0,537	0,147	de nuit.	de 6 — 13 — à 9 — 39 —
5 14	14,0	12,2	3,197	0,651	0,177	de nuit.	de 5 — 39 — à 10 — 53 —

On a fait sur deux autres tourterelles quelques expériences dont voici les résultats :

SEXE et poids DE L'ANIMAL.	DURÉE de l'expérience.	TEMPÉRATURE de la cloche.	ACIDE carbonique dosé.	ACIDE carbonique produit en 1 heure.	CARBONE brûlé dans 1 heure.	REMARQUES.	ÉPOQUES DE LA JOURNÉE.
	h. m. s.	degrés.	gr.	gr.	gr.		h. m. s. h. m. s.
Tourterelle mâle pesant 185 gr.	1 42 00	19,5	1,318	0,865	0,236	jour.	de 4 30 0 à 6 12 0
	1 42 00	20,5	1,484	0,874	0,238	jour.	de 2 31 0 à 4 13 0
Tourterelle femelle du poids de 133 gramm.	1 32 30	17,0	1,078	0,773	0,211	jour.	de 11 44 0 à 1 16 30
	1 24 00	18,5	1,041	0,728	0,198	jour.	de 2 5 0 à 3 29 0
	1 30 30	16,5	0,760	0,591	0,161	nuit.	de 8 22 0 à 9 52 30
	1 47 30	20,0	0,860	0,478	0,130	nuit.	de 8 1 30 à 9 49 0

Un fait que l'on remarque à la première inspection du tableau, c'est la différence considérable qui existe entre les quantités d'acide carbonique exhalé durant le jour et durant la nuit. On a déjà observé une différence dans le même sens en étudiant la respiration de l'homme. Dans la seconde expérience, la tourterelle a produit dans le même temps beaucoup plus d'acide carbonique que dans les deux autres observations faites le jour. Les deux expériences exécutées dans la nuit ont donné d'ailleurs, pour le carbone brûlé dans une heure, des nombres qui sont assez discordants. Le phénomène de la respiration paraît donc assez irrégulier; et il est vraisemblable qu'en déduisant d'une expérience de courte durée l'acide carbonique qu'un individu exhale dans un jour, on est exposé à obtenir un résultat peu exact. La grande différence qui existe entre les produits de la respiration pendant l'état de veille, ou durant le sommeil d'un animal, explique en quelque sorte cette irrégularité; car, dans le jour, surtout chez les animaux confinés dans un appareil, il survient souvent un état voisin de l'assoupissement auquel succède quelquefois une extrême agitation.

Les analyses de la nourriture et des déjections ont donné, pour le carbone brûlé dans une heure par la tourterelle :

La première expérience.	0gr.,203
La seconde.	0 ,219
Moyenne	0 ,211.

En prenant le résultat moyen des observations directes consignées dans le tableau ci-dessus, et en supposant pour le jour entier douze heures de veille et douze heures de sommeil, ce qui était à peu près le cas à l'époque où les expériences ont été faites, on a :

Carbone brûlé dans le jour.	0,258
Carbone brûlé dans la nuit.	0,162
Carbone brûlé en une heure (moyenne). .	0,210

Observations sur la respiration de la tourterelle mise à l'inanition.

Un animal privé de nourriture éprouve chaque jour, dans son poids, une perte assez régulière jusqu'à ce qu'il meure d'inanition. Les substances à composition ternaire, comme le sucre, la graisse,

qui concourent évidemment à la nutrition quand elles sont associées à un principe azoté nourrissant, deviennent insuffisantes comme aliment unique; leur effet se réduit alors à prolonger un peu l'existence de l'individu qui les consomme. Sous ce rapport, le rôle de ces substances non azotées est analogue à celui des corps gras fixés dans les tissus. On sait, en effet, que les animaux chargés de graisse sont aussi ceux qui résistent le plus longtemps à une privation absolue de nourriture; et après leur mort, on peut constater la disparition presque totale de la graisse. Un animal doué d'un certain embonpoint, quand il a succombé d'inanition par suite d'un régime au sucre, peut présenter un cadavre notablement plus gras que si le même animal avait été soumis à une abstinence rigoureuse; dans cette circonstance, le sucre ingéré ménage, en quelque sorte, la matière grasse tenue en réserve dans l'organisme, mais sans empêcher que la plus grande partie en soit détruite; et des expériences, faites sur des tourterelles, par M. Letellier, montrent que le beurre, administré seul comme aliment, agit à peu près comme le sucre. La graisse ingérée ne s'assimile plus quand il n'entre pas dans le régime un principe azoté nutritif. Dans cette circonstance, le sang brûlé pendant la respiration n'est plus régénéré par l'alimentation, il y a destruction des tissus propres à loger les globules, et l'énergie vitale indispensable à l'alimentation décroît avec rapidité.

Les modifications des principes azotés du sang en urée, en acide urique, en bile, etc., sont, sans aucun doute, tout aussi nécessaires à la vie que la combustion du carbone et de l'hydrogène qui produit la chaleur animale; ces modifications, qui sont peut-être la conséquence de cette combustion, ne cessent pas pendant l'inanition; seulement elles sont moins intenses, comme le deviennent d'ailleurs les phénomènes de la respiration. Il pouvait donc être intéressant de déterminer la quantité d'acide carbonique exhalé et la composition des déjections fournies pendant l'inanition; et afin de pouvoir comparer ces résultats avec ceux obtenus sur un animal suffisamment nourri, on a mis en expérience la tourterelle qui avait été l'objet des recherches précédentes. La température de la pièce dans laquelle la cage était placée a varié de 7 à 12 degrés. La tourterelle avait de l'eau distillée à discrétion, mais en sept jours elle n'en a bu qu'une quantité insignifiante. Voici le tableau des pertes de poids éprouvées pendant l'inanition :

DATES DES PESÉES.	POIDS de la tourterelle.	PERTE en 24 heures.	REMARQUES.
	gr.	gr.	La tourterelle avait été nourrie au millet.
15 février à 4 h. du soir.	186,8		
17 février à midi.	170,7	8,78	A l'inanition depuis 48 heures.
18 février à midi.	163,5	7,20	
19 février à midi.	156,1	7,40	
20 février à midi.	148,6	7,50	
21 février à midi.	140,5	8,10	
22 février à midi.	133,8	6,70	
22 février à 4 h. du soir.	132,9	»	
Perte en sept jours. . .	53,9	»	
Par jour.	7,7	»	

La tourterelle, qui, au commencement de l'expérience, était grasse et vigoureuse, aurait très-probablement supporté encore plusieurs jours d'abstinence avant de mourir, quoique déjà, au bout de sept jours, elle eût maigri considérablement. Cependant elle se tenait toujours perchée; mais elle était dans un état de torpeur dont elle ne sortait qu'à de rares intervalles.

On trouvera, dans le tableau suivant, les quantités d'acide carbonique fournies par la tourterelle durant l'inanition.

DURÉE de L'EXPÉRIENCE.	TEMPÉRATURE de la cloche.		ACIDE carbonique. dosé.	CARBONE brûlé dans une heure.	REMARQUES.	ÉPOQUES DE LA JOURNÉE.
	avant.	après.				
h. m.	degrés.	degrés.	gr.	gr.		h. m. h. m.
3,44	15,4	16,2	3,172	0,213	avait mangé.	de 11 58 à 3 42 du jour.
5,00	14,0	14,0	2,095	0,114	privée de nourriture depuis 24 heures. . . .	de 12 à 5 du jour.
3,1	14,0	12,8	1,368	0,124	4e jour d'inanition. . .	de 12 57 à 3 58 du jour.
3,17	14,0	13,8	1,767	0,113	5e jour d'inanition. . .	de 12 20 à 3 37 du jour.
3,28	14,0	13,0	0,910	0,072	6e jour d'inanition. . .	de 6 03 à 9 31 de nuit.

La moyenne des trois premières observations faites pendant l'inanition indique 0,117 pour le carbone brûlé dans une heure.

Voici les résultats de nouvelles observations sur une autre tourterelle mise aussi à l'inanition.

SEXE et poids DE L'ANIMAL.	DURÉE de l'expérience.	TEMPÉRATURE de la cloche.	ACIDE carbonique dosé.	ACIDE carbonique produit en 1 heure	CARBONE brûlé dans 1 heure.	REMARQUES.	ÉPOQUES DE LA JOURNÉE.
	h. m. s.	degrés.	gr.	gr.	gr.		h. m. s. h. m. s.
Tourterelle mâle du poids de 176 gr.	1 42 00	18,0	0,710	0,419	0,114	Après 2 jours d'inanition.	De 12 7 0 à 1 49 0 (J.
	1 40 00	17,5	0,706	0,445	0,121	Après 4 jours d'inanition.	De 12 58 0 à 2 38 0 (J.
	1 44 00	17,0	0,606	0,349	0,095	Après 11 heures seulem. d'inan.	De 3 58 0 à 10 42 0 (N.)
	1 43 00	18,5	0,470	0,268	0,073	Après 36 heures d'inanition.	De 8 5 0 à 9 48 0 (N.)
	2 00 00	18,0	0,451	0,237	0,065	Après 2 jours et demi.	De 8 35 0 à 10 35 0 (N.
	1 44 30	17,0	0,473	0,281	0,077	Après trois jours et demi.	De 8 28 30 à 10 13 0 (N.
	1 28 30	16,5	0,409	0,282	0,077	Après quatre jours et demi.	De 8 29 0 à 9 57 30 (N.

Une circonstance assez remarquable, qu'on pouvait d'ailleurs prévoir par suite de la régularité des pertes diurnes, c'est que l'animal a exhalé, à toutes les époques de l'expérience, sensiblement la même quantité d'acide carbonique dans un temps déterminé. La tourterelle soumise à l'inanition a produit, durant le sommeil, moins d'acide que pendant l'état de veille, comme cela a eu lieu lorsqu'elle recevait une alimentation abondante. En admettant l'égalité dans la durée du jour et de la nuit, le carbone brûlé en vingt-quatre heures s'élèverait à 2gr.,280. La quantité de carbone brûlé par la tourterelle nourrie avec du millet a été, dans le même temps, de 5gr.,1.

Il était assez curieux de déterminer la rapidité avec laquelle la tourterelle *inanitiée* tendrait à revenir à son poids initial; en conséquence, immédiatement après la dernière pesée exécutée pendant l'inanition, on a donné 20 grammes de millet qui ont été mangés en treize minutes. La tourterelle a bu abondamment; le lendemain elle a mis une heure pour consommer la même dose de graine; les jours suivants, le repas a eu lieu comme dans les circonstances ordinaires. Voici, au reste, quel a été l'accroissement du poids de la tourterelle remise au régime du millet après sept jours d'inanition :

DATES DES PESÉES.	POIDS.	MILLET consommé entre les deux pesées.	AUGMENTATION DU POIDS.		REMARQUES.
			entre les pesées.	en 24 h.	
	gr.	gr.	gr.	gr.	Après sept jours d'inanition.
22 février 4 h. du soir.	132,9				
23 février 4 h. du soir.	149,7	20,0	16,8	16,8	
24 février 4 h. du soir.	168,8	20,0	19,8	19,8	
27 février 4 h. du soir.	166,3	65,0	2,5 Perte	—0,83	
29 février 4 h. du soir.	168,3	60,0	2,0	1,00	
Gain en 7 jours. . . .	35,4				
Gain par jour.	5,06				

Ainsi, dans les deux premiers jours d'alimentation, l'augmentation de poids a été considérable; mais il y a eu subitement un temps d'arrêt. Après sept jours d'une nourriture abondante, la tourterelle

avait retrouvé toute sa vivacité; cependant elle était restée maigre, elle n'avait pas récupéré, à beaucoup près, le poids qu'elle avait perdu. L'animal n'a repris en sept jours qu'à peu près les deux tiers de ce qu'il avait perdu. L'augmentation de poids vivant, si rapide dans cette circonstance, est due vraisemblablement au sang régénéré par l'aliment et la boisson. Le millet consommé contenait, et au delà, tous les éléments de cette régénération; mais ce qu'il ne contenait pas, ce qu'il n'a pu, par conséquent, restituer à l'organisme, c'est la totalité de la graisse qui avait été détruite par l'inanition. Aussi, la tourterelle n'a pas recouvré son embonpoint; moins de sept jours d'un régime abondant ont suffi pour la remettre en chair, mais nullement pour l'engraisser, pour la ramener à la condition de gras où elle était au commencement de l'expérience. La raison en est facile à saisir. Le millet, d'après l'analyse, contient, dans l'état où il a été consommé, 3 pour 100 d'une matière grasse solide, très-fusible, d'un blanc légèrement jaunâtre. Les 165 grammes de millet ingérés en sept jours n'ont donc pu apporter que 4 grammes de graisse; or, l'on sait, par les expériences de M. Letellier, qu'une tourterelle d'un embonpoint ordinaire perd, en vingt-quatre heures d'inanition, environ 2,5 de graisse. En sept jours, l'individu qui a fait le sujet de l'observation actuelle a dû perdre 17,5; et l'on voit maintenant que ce même individu devait consommer au moins 583 grammes de millet pour remplacer la graisse qu'il avait perdue.

Examen des excréments de la tourterelle soumise à l'inanition.

Pendant la durée de l'inanition, la tourterelle a rendu chaque jour des matières excrémentitielles demi-liquides, glaireuses, d'un vert d'herbe, et dans lesquelles on apercevait des parties blanches d'acide urique. Cette matière glaireuse a tous les caractères d'une sécrétion bilieuse, de sorte qu'il est possible de conclure que les produits de la digestion du sang et de la graisse de la tourterelle sont de la bile et les principes azotés qui font partie de l'urine des oiseaux.

Les excréments ont été recueillis sur une plaque de verre et desséchés chaque jour à une douce chaleur pour prévenir toute altération putride. A la fin de l'expérience, on les a broyés pour les mêler, puis on a achevé la dessiccation dans le vide sec, à la température de 130 à 135 degrés. La matière recueillie en sept jours, et amenée à

cet état de siccité, a pesé 2 gr.,755. Sa couleur, par suite du mélange intime de l'acide urique avec la bile, était d'un vert pâle.

Dans un jour (vingt-quatre heures), la tourterelle, privée de toute nourriture, a rendu 0 gr.,3935 de déjections supposées sèches, contenant, d'après l'analyse précédente :

C 0gr.,1257; H 0gr.;0171; O 0gr.,1114; Az 0gr.,0974.

Les excréments de la tourterelle, dérivant de la nourriture au millet, et rendus dans un jour, contenaient :

C 1gr.,341; H 0gr.,164; O 1gr.,122; Az 0gr.,299.

Ainsi, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène renfermés dans les déjections recueillies dans un jour d'inanition, ne sont que le dixième des mêmes éléments compris dans les excréments provenant d'une alimentation normale. Pour l'azote on a le tiers.

Si, en partant de la composition du sang, on cherche à déterminer la quantité de ce fluide qui est brûlée pendant la respiration de la tourterelle mise à l'inanition, on arrive à une conclusion d'un certain intérêt physiologique; car on a ainsi une nouvelle preuve de l'intervention de la graisse dans la respiration d'un animal *inanitié*.

Soit, en effet, la composition du sang (privé de cendres) :

Carbone.	54gr.,4
Hydrogène.	7 ,5
Azote	15 ,9
Oxygène.	22 ,2
	100 ,0

Si, en se fondant sur les résultats des recherches exposées dans la première partie de ce Mémoire, on admet que l'azote exhalé par la respiration des granivores est la moitié de l'azote qui se trouve dans les déjections, on a, pour la totalité de ce principe, rendu en vingt-quatre heures par la tourterelle à l'inanition :

Dans les déjections	0gr., 097
Par la respiration	0 ,0485

quantité d'azote qui représente 0gr.,915 de sang sec et renfermant : C 0,498; H 0,069; O 0,203; Az 0,145. La quantité de carbone

indiquée ici est évidemment beaucoup trop faible, puisque l'on a reconnu, par une observation directe, que la tourterelle en brûle réellement 2,406; à ce nombre on doit ajouter les 0,126 de carbone des déjections. Il faut donc, comme le prouvent d'ailleurs les expériences de M. Letellier, que la graisse concoure avec le sang à entretenir la chaleur et à prolonger la vie des animaux qui sont privés de nourriture.

La totalité du carbone émis par la tourterelle étant de	2gr.,532
Le carbone ayant le sang pour origine	0 ,498
La différence.	2 ,034

doit provenir de la graisse dont on peut représenter la composition par :

Carbone.	79gr.,0
Hydrogène.	11 ,4
Oxygène.	9 ,6
	100 ,0

Les 2gr.,034 de carbone représenteraient alors 2gr.,575 de matière grasse, contenant. . . . . . .

grasse, contenant.	C 2,034	H 0,294	O 0,247
	C 0,498	H 0,0[illegible]9	O 0,203
Sommes.	2,532	0,363	0,450
Dans les déjections on a trouvé	C 0,126	H 0,017	O 0,111
Différences . . .	C 2,406	H 0,277	O 0,136

Les 0gr.,136 d'oxygène prendraient 0,017 d'hydrogène pour former de l'eau; par conséquent, en vingt-quatre heures, la tourterelle à l'inanition brûle C 2,41, H 0,26, fixant 11,20 d'oxygène de l'air. La tourterelle alimentée avec du millet brûle C 5,10, H 0,12 fixant 19,79 d'oxygène de l'air.

Dans ses belles recherches sur l'inanition, M. Chossat a reconnu que les tourterelles privées de nourriture conservent néanmoins, pendant leur existence, une température peu différente, seulement un peu inférieure à ce qu'elle est pendant l'alimentation normale. On devait s'attendre, d'après cela, à trouver que, dans le cas de l'inanition, une tourterelle brûlerait à peu près la même somme d'éléments combustibles qu'elle en brûle dans les conditions ordinaires.

Nous voyons cependant que, par le fait de la respiration, l'animal inanitié ne brûle qu'environ la moitié du carbone et de l'hydrogène qu'il consomme, sous l'influence du régime alimentaire : ce résultat peut paraître assez surprenant. Il est vrai que, par suite de l'abstinence, la masse de la tourterelle diminue rapidement; il faut encore ajouter que, dans l'alimentation, il y a chaque jour près de 3 gr.,5 d'eau vaporisée par la transpiration, et que la boisson et l'aliment, ingérés à la température de l'atmosphère, donnent lieu à 8 gr.,5 d'excréments qui sont expulsés à la température de 42 degrés. Dans le cas d'inanition, le poids des déjections humides ne dépasse pas certainement 2 grammes, et comme la tourterelle buvait à peine, on peut concevoir que la presque totalité de l'humidité éliminée provenait du sang digéré ou brûlé, et dans cette supposition très-vraisemblable, l'eau entraînée par la transpiration n'atteindrait pas 2 grammes. On entrevoit ainsi que, dans l'inanition, il doit y avoir, sans doute en raison de la torpeur de l'animal, beaucoup moins de chaleur dépensée que durant la nutrition.

405. — Expériences sur l'alimentation des vaches avec des betteraves et des pommes de terre; par M. Boussingault (*Ann. de chim. et de phys.*, 3e série, t. XII, p. 153).

M. Boussingault avait remarqué, avant l'époque où l'influence des principes gras contenus dans les fourrages a été mise en discussion, qu'une ration dans laquelle il entrait une trop forte proportion de pommes de terre était peu favorable à l'alimentation des vaches. On sait quelle position a été prise dans cette question importante par plusieurs chimistes éminents. Depuis les derniers débats, M. Playfair a produit quelques faits nouveaux qui ont été exposés plus haut, et qui sembleraient, d'après les conclusions du chimiste anglais, contraires à l'opinion soutenue par M. Boussingault. Après avoir soumis les expériences et les conclusions de M. Playfair à une juste critique, M. Boussingault expose les résultats analytiques obtenus en suivant, avec les principes qu'on lui connaît, les circonstances essentielles de l'alimentation de deux vaches.

La première, Galatée, âgée de sept ans (n° 5 de l'étable), avait fait son veau quatre-vingt-seize jours avant le commencement des observations : la seconde, Waldeburge (n° 8), avait vêlé depuis qua-

rante jours, on venait de lui retirer son veau. Ces deux vaches étaient au régime de l'étable qui se composait, par tête et par vingt-quatre heures, de :

Foin.	12	kilogrammes.
Pommes de terre.	8,5	
Betteraves.	12	
Tourteau de colza.	1	
Paille hachée, à discrétion.		

Le régime ordinaire a été interrompu et remplacé par des betteraves.

La vache n° 5 a reçu, en dix-sept jours, 1055 kilogrammes de betteraves; elle a fourni 99 litres de lait; la vache n° 8 a reçu 1126 kilogrammes du même aliment et rendu 104 litres de lait.

La composition du lait était :

N° 5.

Caséum.	3,67	12,27.
Sucre de lait.	3,39	
Beurre.	4,56	
Chlorure alcalin. . .	0,43	
Phosphates de chaux et de magnésie. . .	0,22	
Eau.	87,73	
	100,00	

N° 8.

Caséum.	3,81	11,77.
Sucre de lait.	3,74	
Beurre.	3,42	
Chlorure alcalin. . .	0,54	
Phosphates.	0,26	
Eau.	88,23	
	100,00	

Les excréments solides des deux vaches, recueillis dans les dix-sept jours, ont pesé 261 kilogrammes.

Trois dessiccations faites à l'étuve y ont indiqué 15,9 pour 100 de matière sèche = excréments secs, 41$^{\text{kil.}}$,5. Cette matière sèche a cédé à l'éther 3,5 pour 100 de principes gras d'un vert pâle, très-fusible. M. Boussingault admet dans la betterave, d'après des analyses antérieures :

Matières grasses, 0,001. Azote, 0,0021. Acide phosphorique, 0,00046.

RÉSUMÉ DE L'EXPÉRIENCE FAITE AVEC LA BETTERAVE.

		MATIÈRES grasses.	CASÉUM, albumine.
	kil.	kil.	kil.
Les deux vaches ont donné : lait. .	209,0	8,31	7,82
Excréments secs.	41,5	1,45	indéterminé.
Matières grasses dans les produits. .		9,76	
Betteraves consommées.	2,181	2,18	28,63
Matières grasses en excès dans les produits.		7,58	
	N° 5.	N° 8.	
Poids des vaches au commencement.	579	582	
Poids des vaches à la fin.	534	540	
Perte en dix-sept jours.	45	42	
Perte par jour.	3,64	2,47	

On voit qu'au bout des dix-sept jours d'observation, le poids vivant des deux vaches n'était plus que de 1074 kilogrammes. Comme, au commencement de l'expérience, ce poids était de 1161 kilogrammes, les vaches ont perdu 7,50 pour 100 de leur poids initial.

Après cette observation, les deux vaches se trouvaient en si mauvaise condition que l'on jugea prudent de les remettre au regain de foin de prairie. Après les avoir lestées avec ce fourrage pendant quatre jours, on les soumit à une expérience suivie.

En quinze jours, la vache n° 5 reçut 232$^{\text{kil.}}$,5 de regain et fournit 65,15 litres de lait ; la vache n° 8 reçut, dans le même espace de temps, 239$^{\text{kil.}}$,5 du même aliment, et donna 89 litres de lait.

La composition du lait était :

N° 5.			N° 8.		
Caséum.	3,63		Caséum.	3,56	
Sucre de lait.	3,46		Sucre de lait.	3,94	
Beurre.	5,92	13,73.	Beurre.	4,39	12,61.
Chlorure alcalin. . .	0,45		Chlorure alcalin. . .	0,52	
Phosphates.	0,27		Phosphates.	0,20	
Eau.	86,26		Eau.	87,39	
	100,00			100,00	

Les excréments humides des deux vaches ont pesé 720 kilogrammes.

Trois dessiccations faites à l'étuve ont indiqué 21,4 pour 100 de matière sèche = excréments secs, 154 kilogrammes. Cette matière sèche a cédé à l'éther 3,3 pour 100 de principes gras, ayant l'aspect de la cire, et fortement coloré en vert.

Le regain a donné à l'éther 3,5 de matière grasse pour 100; il contenait :

Azote.	0,012
Acide phosphorique.	0,0034

RÉSUMÉ DE L'EXPÉRIENCE FAITE AVEC LE REGAIN DE FOIN.

		MATIÈRES grasses.	CASÉUM, albumine.
	kil.	kil.	kil.
Les deux vaches ont donné : lait. . .	159,2	8,03	5,72
Excréments secs.	154,0	5,08	indéterminé.
Matières grasses dans les produits. .		13,11	
Regain consommé.	472,0	16,52	35,40
Matières grasses en excès dans la nourriture.		3,41	
	N° 5.	N° 8.	
Poids des vaches au commencement.	552,0	562,0	
Poids des vaches à la fin.	572,0	584,0	
Gain en quinze jours.	20	22	
Gain par jour.	1,33	1,47	

Le poids des deux vaches, qui était de 1114 kilogrammes au commencement de l'expérience, est arrivé, par quinze jours de régime au regain, à 1156 kilogrammes; les vaches ont augmenté, par conséquent, de près de 4 pour 100 de leur poids initial.

Les vaches étant revenues, à peu de chose près, au poids qu'elles avaient lors de la première observation, on les a mises au régime de la pomme de terre.

En 14 jours, la vache n° 5 consomma 544 kilogrammes de pommes

de terre; elle fournit 47 litres de lait : dans le même espace de temps, le n° 8 consomma 533 kilogrammes du même aliment, et rendit 75,6 litres de lait.

La composition du lait était :

N° 5.			N° 8.		
Caséum.	4,37	12,25.	Caséum.	3,99	13,43.
Sucre de lait.	3,09		Sucre de lait.	3,99	
Beurre.	3,97		Beurre.	4,63	
Chlorure alcalin. . .	0,55		Chlorure alcalin. . .	0,55	
Phosphates.	0,27		Phosphates.	0,27	
Eau.	87,75		Eau.	86,57	
	100,00			100,00	

Les excréments humides des deux vaches ont pesé 362 kilogrammes.

Trois dessiccations faites à l'étuve ont indiqué 23,5 pour 100 de matière sèche = excréments secs, 85 kilogrammes. L'éther a enlevé à cette matière 0,006 d'un principe gras très-fusible.

Plusieurs analyses que M. Boussingault a faites sur la pomme de terre, à l'occasion d'un travail snr l'alimentation du porc, travail qu'il se propose de publier prochainement, le portent à admettre dans le tubercule 0,002 de matière grasse.

La pomme de terre contient en outre :

Azote	0,0037
Acide phosphorique constituant des phosphates. .	0,00109

RÉSUMÉ DE L'EXPÉRIENCE FAITE AVEC LES POMMES DE TERRE.

		MATIÈRES grasses.	CASÉUM, albumine.
	kil.	kil.	kil.
Les deux vaches ont donné : lait. .	128	5,61	5,30
Excréments secs.	85	0,51	indéterminé.
Matières grasses dans les produits. .		6,16	
Pommes de terre consommées. . . .	1077	2,15	23,88
Matières grasses en excès dans les produits.		4,01	
	N° 5.	N° 8.	
Poids des vaches au commencement.	537	536	
Poids des vaches à la fin.	519	521	
Perte en quatorze jours.	18	15	
Perte par jour.	1,29	1,07	

Ainsi, en quatorze jours, le poids initial a diminué de 3 pour 100 : c'est une diminution très-forte, si l'on considère qu'elle a été supportée par des animaux dont le poids avait déjà considérablement baissé pendant les quelques jours qui ont précédé la première pesée. En effet, immédiatement après l'alimentation au regain, les vaches pesaient, ensemble, 1156 kilogrammes : elles ne pesaient plus que 1073 kilogrammes après qu'elles eurent été *lestées* avec des pommes de terre. Les vaches avaient éprouvé une perte également forte lorsqu'elles passèrent du régime normal au régime exclusif de la betterave. On peut d'ailleurs juger par l'ensemble des pesées exécutées dans ces recherches, de l'état d'amaigrissement auquel sont arrivées les deux vaches laitières, par suite de l'alimentation aux racines et aux tubercules, et malgré le régime réparateur du regain qu'elles ont reçu dans l'intervalle des deux expériences extrêmes.

	Poids des deux vaches.
Pendant l'alimentation normale, huit jours avant la première expérience.	1205 kil.
Après avoir été nourries pendant quelques jours (*lestées*) avec des betteraves.	1161

Après dix-sept jours de régime aux betteraves.	1074
Après avoir été *lestées* avec du regain de foin.	1114
Après quinze jours de nourriture au regain de foin.. .	1156
Après avoir été *lestées* avec des pommes de terre. . .	1073
Après quatorze jours d'alimentation aux pommes de terre.	1040
Différence extrême.	165

On trouve, en définitive, que les deux vaches mises en expérience ont perdu, par tête, 82$^{\text{kil.}}$,5, par suite des régimes aux betteraves et aux pommes de terre. Cette énorme perte explique suffisamment l'état de maigreur dans lequel sont tombés ces animaux auxquels il a fallu un temps assez long pour se rétablir. Le n° 5 n'a plus voulu recevoir le taureau ; cette vache a repris de l'embonpoint; mais son lait a diminué constamment, jusqu'à disparaître entièrement. Waldeburge, le n° 8, a continué à donner du lait tout en prenant de la graisse : elle a été saillie et porte.

Ainsi, à compter de la fin de l'expérience faite avec les pommes de terre, les vaches, mises d'abord au foin pendant quinze jours et au trèfle vert durant un mois, ont pesé :

N° 5. . .	575 kilog.,	ayant rendu	4 litres de lait par jour.
N° 8. . .	578 —	—	5

Après deux mois de régime au trèfle.

N° 5. . .	610 kilog.,	ayant rendu	2 litres de lait par jour.
N° 8. . .	590 —	—	6

Les deux vaches avaient repris leur poids initial.

Il résulte évidemment des faits qui viennent d'être exposés, que les betteraves ou les pommes de terre, données seules, sont insuffisantes pour nourrir convenablement les vaches laitières, alors même que ces fourrages sont administrés avec abondance, on peut même dire à discrétion, puisque, très-souvent, les vaches ont laissé une partie de la ration qui leur était offerte.

Une ration alimentaire peut être insuffisante par diverses causes; 1° si la nourriture ne contient pas une quantité de principes azotés capable de réparer les pertes des principes également azotés qui sont éliminés de l organisme; 2° si les matières digestibles ne renferment pas le carbone nécessaire pour remplacer celui qui est brûlé dans la respiration ou rendu avec les sécrétions; 3° si les aliments ne sont pas assez chargés de sels, particulièrement de phosphates, pour res-

tituer à l'économie ceux de ces principes salins qui en sont continuellement expulsés ; 4° enfin, et d'après des vues qui ont été émises dernièrement, la ration sera insuffisante si elle n'est pas assez riche en matières grasses pour suppléer à celles qui sont entraînées par le lait ou par les autres sécrétions.

Ces principes admis, il convient d'examiner si les régimes alimentaires auxquels les vaches ont été soumises dans le cours de ces recherches, remplissaient les diverses conditions qui, par leur ensemble, constituent un aliment complet.

	POIDS des aliments ou des produits pour vingt-quatre heures.	PRINCIPES CONTENUS.			
		Carbone.	Viande.	Acide phosphorique (1).	Matières grasses.
NOURRITURE AUX BETTERAVES.	kil.	gr.	gr.	gr.	gr.
Une vache a rendu : lait.	6,15	449	230	7	246
Excréments secs (2).	1,22	488	»	»	43
		937	230	7	289
Betteraves consommées.	64,00	3,358	830	29	64
Différences.		+2,421	+600	+22	—225
NOURRITURE AUX POMMES DE TERRE.					
Une vache a rendu : lait.	4,55	355	192	6	197
Excréments secs.	3,03	1,212	»	»	18
		1,567	192	6	215
Pommes de terre consommées. .	38,46	4,079	869	42	77
Différences.		+2,512	+677	+36	—138
NOURRITURE AU REGAIN.					
Une vache a rendu : lait.	5,31	390	191	6	273
Excréments secs.	5,13	2,052	»	»	169
		2,442	191	6	442
Regain consommé.	15,70	6,122	1,177	53	550
Différences.		+3,680	+986	+47	+108

(1) Acide phosphorique formant des phosphates de chaux, de magnésie, de fer et de potasse.

(2) D'après d'anciennes analyses, M. Boussingault admet 0,40 de carbone.

On voit que les éléments que l'on considère généralement comme essentiels à la nutrition étaient abondamment représentés dans les régimes qui ont été étudiés. On sait qu'une vache brûle en vingt-quatre heures, par la respiration, 2 à 3 kilogrammes de carbone, en même temps qu'elle en émet 300 à 400 grammes par les urines. L'excès de carbone, qu'on remarque constamment dans les aliments, suffit évidemment pour subvenir aux pertes qui ont lieu par les voies que l'auteur a indiquées. On reconnaît également que dans les trois régimes, les substances azotées, les phosphates ont toujours été en grand excès par rapport aux mêmes principes qui existaient dans le lait dosé. Cette quantité excédante a nécessairement passé dans les déjections. Ainsi, dans la nourriture reçue par les vaches, il y avait assez de sucre et d'amidon, assez de principes azotés, assez de substances salines, pour suffire à la production de la chaleur animale, pour réparer toutes les pertes occasionnées par les sécrétions; et cependant sur les trois rations essayées, il en est deux, celle des racines et celle des tubercules, qui ont été réellement insuffisantes. Ce sont précisément les deux rations qui contenaient une quantité de principes gras de beaucoup inférieure à celle qui faisait partie du lait et des déjections.

406. — Recherches physiologiques sur les substances alimentaires; par MM. Bernard et Barreswil (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 783).

Trois chiens à jeun et bien portants ont reçu, à l'aide d'une injection faite par la veine jugulaire, le premier une solution aqueuse de 0gr.,500 de sucre de canne.

Le deuxième, une solution aqueuse de 0gr.,500 d'albumine.

Le troisième, une solution aqueuse de 0gr.,500 de gélatine très-pure (ichthyocolle). Les gélatines les plus pures du commerce amènent des accidents qui pourraient compliquer l'expérience.

Trois heures après l'injection, les urines de ces trois animaux ont permis de retrouver le sucre, l'albumine et la gélatine.

Les mêmes substances, prises à la même dose, ont été dissoutes séparément dans 15 grammes de suc gastrique récent. Ces dissolutions ont été mises en digestion au bain-marie, pendant six à huit heures, à une température de + 38 à + 40 degrés; elles ont été ensuite injectées, comme précédemment, à trois chiens à jeun et

bien portants. Les urines, examinées de même, ne contenaient ni sucre ni albumine, tandis que la gélatine avait passé dans l'urine du troisième chien.

Dans une autre série d'expériences, trois chiens ont été nourris directement avec les mêmes principes; la gélatine est encore la seule substance qui se soit retrouvée dans les urines. MM. Bernard et Barreswil se sont soumis au même régime, et ont pu constater la présence de la gélatine dans leurs urines sans y retrouver jamais le sucre ou l'albumine.

407. — Sur les propriétés nutritives de la gélatine; *Rapport de* MM. Vrolik, S. Swart *et* J.-G.-S. Van-Breda, *Membres de l'Institut royal des Pays-Bas* (*Comptes rendus des séances de l'Acad. des Sciences*, t. XVIII, p. 423).

Les expériences tentées par les membres de l'Institut royal des Pays-Bas ont eu pour objet de décider si, en ajoutant à la gélatine d'autres substances alimentaires, on n'augmenterait pas la force nutritive de celles-ci. La gélatine a été tirée des os à l'aide d'un appareil dont M. Darcet a donné le modèle; les os qui l'ont produite avaient déjà servi à des préparations culinaires, et se trouvaient, par conséquent, tout à fait libres de parties molles. La gélatine ne fut point amenée à siccité complète; mais sa consistance était telle que, par son évaporation à l'étuve, elle laissait un résidu moyen de 15 pour 100.

Plusieurs chiens furent soumis à un régime convenablement modifié : ainsi, tous reçurent une même ration de pain sans autre mélange, ou bien de pain et de matières grasses, ou bien encore un mélange de pain de cretons, de son et de pelures de pommes de terre cuites constituant leur régime ordinaire. A cette ration, furent ajoutées, pour quelques-uns, des quantités variables de gélatine. Cette addition n'amena jamais aucun accroissement de poids, quelquefois même les chiens en reçurent un préjudice sensible, tandis qu'un poids de viande bien inférieur à celui de la gélatine produisit toujours une augmentation notable dans le poids des chiens.

Ce système d'expériences, suivi avec soin par les académiciens néerlandais, les a autorisés à conclure que la gélatine, qui ne possède par elle-même aucune propriété nourrissante, n'en recevait pas de son mélange avec les autres principes alimentaires.

408. — Du suc gastrique et de son rôle dans la nutrition; par M. Claude Bernard (*Thèse soutenue à la Faculté de Médecine de Paris*, 1844).

L'auteur de cette thèse remarquable présente d'abord quelques observations sur l'origine du suc gastrique. La sécrétion de ce fluide paraît résulter d'une séparation instantanée de plusieurs principes contenus dans le sang; il représente de la sorte, jusqu'à un certain point, l'état du sang au moment où il se forme. C'est ainsi que M. Bernard, après avoir injecté 15 grammes d'une solution faible de cyanure de potassium et de fer dans la jugulaire d'un chien, a trouvé, au bout d'une demi-heure, les fluides de l'estomac susceptibles de colorer en bleu les persels de fer. Les urines donnaient la même réaction; mais celle-ci ne se présentait point dans les autres produits de sécrétion. Le sel employé par M. Bernard s'échapperait-il de préférence par le suc gastrique et par les voies urinaires? ou bien sa distribution marquerait-elle simplement les règles de diffusion suivant lesquelles les fluides de l'économie se portent plus rapidement et plus abondamment ici ou là? M. Bernard n'a point fait intervenir ces dernières considérations, et paraît plutôt disposé à attribuer à une sorte de spécialité du fluide gastrique tous les faits curieux qu'il y constate.

Certaines substances dissoutes dans les matériaux du sang perdent les propriétés de réagir l'une sur l'autre, comme elles le feraient dans une solution aqueuse. Ainsi, en injectant simultanément du cyanure ferruré de potassium dans la jugulaire gauche d'un chien, et une solution étendue de protosulfate de fer dans la jugulaire droite, ces deux sels ont circulé dans le sang, et n'ont fourni les signes de la réaction ordinaire que dans le suc gastrique.

M. Bernard a reconnu que les principes acides injectés dans le sang se retrouvaient toujours dans le suc gastrique; les sels y versent aussi leur principe acide, tandis que les bases s'échappent de préférence par les urines. Ce fait s'est présenté avec les lactates et butyrates de fer et de magnésie. Le cyanure de mercure a communiqué une odeur prussique prononcée aux matières alimentaires de l'estomac, tandis qu'il a été impossible d'y retrouver le mercure.

Le lactate de fer injecté dans les veines d'un animal, même à très-forte dose, s'est montré innocent, tandis que l'acétate, le sulfate et

le perchlorure de fer produisent des accidents graves, et même une mort prompte à dose minime.

Le travail de M. Bernard contient encore quelques faits qui ont trouvé plus d'extension dans la note qui lui est commune avec M. Barreswil.

409. — Influence des nerfs de la huitième paire sur les phénomènes chimiques de la digestion; par M. Bernard de Villefranche (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 995).

Nous reproduisons en entier la note de M. Bernard, dont la clarté et la précision ne laissent rien à désirer.

Première expérience. — Sur un chien adulte, je pratiquai à l'estomac une large ouverture fistuleuse qui permettait d'observer directement ce qui s'y passait pendant les divers temps de la digestion.

L'animal était bien portant et guéri depuis cinq semaines; j'étudiai comparativement la digestibilité de deux alimentations auxquelles ce chien fut alternativement soumis.

Dans un cas, c'était de la viande crue qui était ingérée dans l'estomac; dans l'autre, c'était une soupe composée avec du pain, du lait et du sucre de canne.

1° Au moment de l'ingestion des aliments dans l'estomac, la muqueuse, qui n'était visible que dans une certaine étendue, devenait rouge, turgide, comme érectile, et en même temps se produisait à sa surface, et en grande abondance, un liquide transparent et acide, le suc gastrique, qui venait humecter le bol alimentaire, et agir sur lui;

2° Lorsque c'était la viande crue qui était ingérée, on la trouvait, en général, au bout de trois ou quatre heures, réduite en une pâte chymeuse à réaction très-acide;

3° Pour la soupe au lait sucré, le lait était d'abord coagulé; puis, après une demi-heure ou trois quarts d'heure, le tout ne formait plus qu'une bouillie homogène blanchâtre à réaction très-acide. Ce n'est que plus tard que l'estomac était complétement vide.

4° Je ferai remarquer que, dans aucune circonstance, on n'a observé des signes de fermentation dans les matières qui composaient cette soupe. Le bol alimentaire sucré, examiné au commencement

ou à la fin de la digestion, contenait toujours du sucre à l'état de sucre de canne.

C'est après avoir observé, pendant huit jours consécutifs, la digestion de ces deux alimentations, que je résolus de couper les deux nerfs pneumo-gastriques.

Le jour où je fis l'opération, l'animal était à jeun depuis vingt-quatre heures, et avait un très-grand appétit. Tout étant convenablement disposé pour l'expérience, j'enlevai l'appareil qui bouchait ordinairement la fistule, et je nettoyai la face interne de l'estomac avec une éponge douce.

Sous l'influence de cette excitation toute mécanique, l'estomac accusait une sensibilité marquée et se contractait visiblement sur le corps étranger; puis la muqueuse, devenue rouge et turgide, laissait échapper une assez grande abondance de suc gastrique.

C'est à ce moment que fut faite la résection des deux nerfs pneumo-gastriques dans la région moyenne du cou. Aussitôt tout changea d'aspect, et j'observai dans l'estomac les phénomènes nouveaux qui suivent :

La membrane muqueuse qui était turgescente, et d'où ruisselait le suc gastrique acide, s'affaissa subitement et devint pâle, comme exsangue. La sensibilité et le mouvement disparurent, et la formation du fluide gastrique fut arrêtée instantanément. Mais, chose particulière, il survint bientôt à sa place une sécrétion très-abondante d'un mucus filant à réaction neutre qui s'échappait par la fistule.

Je dois noter que la section des nerfs pneumo-gastriques n'avait pas troublé l'état général de l'animal. Ce chien, naturellement très-vorace, se jetait encore après avec avidité sur les aliments qu'on lui offrait.

Alors j'ingérai dans l'estomac, au moyen de la fistule, des morceaux de viande et une certaine quantité de la soupe au lait sucré; puis je rebouchai la fistule.

Après une heure, je trouvai les morceaux de pain imbibés et ramollis. Le lait non coagulé était mêlé d'une grande quantité de mucus filant. Les morceaux de viande n'avaient subi aucune altération, et toute la masse alimentaire offrait une réaction neutre.

Après deux heures, les choses étaient dans le même état; seulement les morceaux de pain se montraient plus ramollis : la réaction de l'estomac était toujours neutre.

Huit heures après, je trouvai une espèce de bouillie blanchâtre, offrant alors une réaction excessivement acide. Il ne fut pas difficile de constater que cette acidité provenait d'une transformation lactique qui s'était opérée au sein des matières qui composaient la soupe sucrée. La viande se trouvait au milieu de cette bouillie acide et n'avait pas éprouvé la moindre altération.

Vingt-quatre heures après, rien de particulier n'était survenu, et l'animal fut sacrifié.

Comme résumé de cette expérience, on voit :

1° Que la résection des nerfs pneumo-gastriques a éteint non-seulement le sentiment et le mouvement de l'estomac, mais qu'elle a de plus arrêté instantanément la production du suc gastrique;

2° Qu'après cette résection, la digestion ne s'est plus opérée, puisque, vingt-quatre heures après, les morceaux de viande introduits dans l'estomac ont été trouvés entiers et inaltérés;

3° On remarquera surtout qu'en l'absence du suc gastrique il a pu survenir des décompositions spontanées au sein des matières contenues dans l'estomac, comme le démontre la transformation lactique qui s'est développée aux dépens des éléments de la soupe au lait sucré.

Sous l'influence des nerfs pneumo-gastriques, ces réactions chimiques ne se seraient pas produites; c'est ce que prouve la double expérience suivante :

Deuxième expérience. — On sait que l'émulsine et l'amygdaline sont deux substances innocentes quand elles sont administrées isolément, mais qu'elles développent de l'acide cyanhydrique et de l'essence d'amandes amères et deviennent un poison violent lorsqu'on vient à les mettre en contact. Les choses se passent différemment quand on fait intervenir d'une certaine manière le suc gastrique dans la production de ce phénomène. Or, voici comment je m'en suis assuré :

Ayant pris deux animaux adultes (chiens) dans les mêmes conditions et à jeun, j'opérai la résection des nerfs pneumo-gastriques sur l'un d'eux; puis, dans l'estomac de chacun fut ingéré une même dose d'émulsine, et une demi-heure après on administra de l'amygdaline aux deux animaux.

Le chien qui avait les pneumo-gastriques coupés mourut un quart d'heure après, avec les symptômes de l'empoisonnement par

l'acide cyanhydrique, tandis que l'autre chien survécut sans éprouver d'accidents sensibles.

Il est facile d'interpréter cette expérience : en effet, chez l'un de ces animaux, l'émulsine, modifiée par le suc gastrique, avait perdu la propriété de réagir sur l'amygdaline. Chez l'autre, au contraire, l'émulsine déposée dans un estomac privé de ses nerfs, et par suite de fluide gastrique, est restée intacte; aussi avait-elle conservé la propriété de réagir sur l'amygdaline : l'empoisonnement de l'animal en est la preuve évidente.

Ainsi, dans la digestion stomacale, les aliments sont, on peut le dire, presque soumis à l'action puissante du fluide gastrique; leurs affinités naturelles semblent alors, en quelque sorte, détruites, et il ne peut s'opérer entre les éléments aucune décomposition spontanée. Quand, après la résection des nerfs de la huitième paire, ces réactions s'opèrent, cela tient à l'absence du suc gastrique dans l'estomac.

410. — Sur les fonctions des vaisseaux chylifères et des veines; par M. Chatin (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 379).

M. Chatin s'est proposé de rechercher si l'arsenic et l'antimoine déposés dans le tube intestinal s'engageraient simultanément dans les vaisseaux chylifères et dans les veines, ou bien isolément par l'une ou par l'autre de ces deux voies. Après avoir empoisonné huit chiens en introduisant dans l'estomac de chacun d'eux 0gr.,500 d'acide arsénieux mêlé à du lait, et en liant ensuite l'œsophage, il a extrait tout le sang de ces animaux tant du cœur que des gros vaisseaux; le sang des huit chiens réuni et inciné par le nitrate de potasse, a fourni par l'appareil de Marsh, modifié suivant les instructions de l'Académie, un anneau et des taches d'arsenic dont tous les caractères ont été constatés. Le chyle de ces mêmes animaux, obtenu par l'incision du canal thoracique, a été réuni et traité comme le sang; il n'a pas fourni la moindre trace d'arsenic.

En remplaçant l'acide arsénieux par 1 gramme d'émétique et en faisant périr les chiens une heure après l'administration du poison, l'antimoine a été retrouvé dans le sang et nullement dans le chyle. Trois kilogrammes de sang provenant de divers malades qui prenaient

l'émétique à haute dose, ont également donné une quantité très-sensible d'antimoine.

Ces expériences, exposées avec netteté, montrent que l'arsenic et l'antimoine ne sont pas exclus des canaux sanguins aussi complétement que le pensaient MM. Flandin et Danger; il n'est pas nécessaire de recourir à des voies détournées pour expliquer la pénétration de ces poisons dans les organes.

411. — Recherches sur les phénomènes physiologiques de l'incubation ; par MM. Baudrimont et Martin Saint-Ange (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVII, p. 1343).

Les auteurs de ce travail exposent des expériences qui établissent que, pendant l'incubation, les œufs absorbent de l'oxygène et perdent de l'eau et de l'acide carbonique.

Les œufs ont été pesés jour par jour : ils ont perdu, après l'incubation totale, une partie de leur poids s'élevant de 0,13 à 0,16, nombres qui coïncident avec ceux qui ont été indiqués par le docteur Prout et par MM. Prévost et Dumas.

La perte de l'œuf est inférieure en poids à la quantité d'eau et d'acide carbonique recueillie, ce qui s'explique par la fixation de l'oxygène. La perte d'eau paraît peu variable à toutes les époques de l'incubation; mais la combustion du carbone augmente à mesure que l'évolution de l'œuf fait des progrès.

Si l'on prive les œufs du contact de l'air, soit en les plongeant dans un bain d'huile, soit en les soumettant à une atmosphère artificielle d'hydrogène ou d'acide carbonique, le développement s'arrête.

MM. Baudrimont et Martin Saint-Ange ont reconnu que l'acide carbonique peut se produire sans que les œufs subissent la moindre modification organique, pourvu qu'ils soient entretenus à la température de l'incubation. Des expériences qu'on doit à Spallanzani (*Mémoires sur la respiration*, édit. de Genève, 1803, p. 236), vont beaucoup plus loin. Cet expérimentateur ingénieux a reconnu que, dans les conditions ordinaires, les œufs diminuent le volume de l'air dans lequel ils se trouvent enfermés. « Était-ce, dit « Spallanzani, par la diminution du gaz oxygène ou du gaz azote, « ou plutôt de tous les deux ? voilà ce que j'ignorais. Au bout de « quatre jours je fis passer l'air qui restait dans l'eudiomètre. Je « trouvai le gaz azote dans son entier. Mais il y avait dix-sept degrés

« de gaz oxygène qui avaient disparu, et six degrés et demi de gaz « acide carbonique qui s'étaient formés. »

Spallanzani ne s'arrête pas là : il veut savoir si cette distraction de l'oxygène est un produit de la simple coquille ou bien si l'intérieur de l'œuf y contribue. Il fait donc l'expérience sur la coquille seule et reconnaît que l'oxygène est absorbé, qu'il s'exhale de l'acide carbonique, et que l'azote reste sans diminution.

Avant de faire la part des phénomènes de l'incubation, on voit tout ce qu'il faut rapporter à l'œuf même dans les conditions de conservation ordinaire.

412. — Observations faites à Paris et à Andilly, près Montmorency, pour rechercher la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air atmosphérique; par MM. Boussingault et Lewy (*Annales de chimie et de physique*, t. X, p. 470).

Un appareil a été placé à Andilly, près Montmorency (Seine-et-Oise); un autre appareil, semblable en tout au précédent, a fonctionné dans un des quartiers les plus peuplés et les moins aérés de Paris, au collége de France.

MM. Boussingault et Lewy ont eu soin d'opérer à Paris et à la campagne aux mêmes heures; ils ont aussi exécuté trois séries d'expériences qui ont donné pour moyenne, en rapportant la proportion d'acide carbonique à 10,000 volumes d'air,

Paris.	3,190
Andilly.	2,989

Ce qui fait environ $\frac{2}{100000}$ de différence.

En exprimant l'acide carbonique de Paris par 100, on trouve 94 pour Andilly.

Dans le but d'évaluer la limite d'erreur du procédé, MM. Boussingault et Lewy ont fait fonctionner simultanément deux appareils semblables qui prenaient l'air à la même source; ils ont trouvé qu'en exprimant l'acide carbonique du premier appareil par 100, l'acide carbonique de l'autre donnait 99,5.

Ces expériences, faites au mois de novembre 1843, paraissent donc établir une différence assez sensible dans la proportion d'acide carbonique trouvée en ce moment à Andilly et à Paris.

413. — Recherches sur la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air de la ville de Paris; par M. BOUSSINGAULT (*Ann. de chim. et de phys.*, t. X, p. 456).

M. Boussingault, après avoir discuté quelques données qui permettent d'évaluer approximativement la quantité d'acide carbonique versé dans l'atmosphère de Paris durant l'espace de 24 heures, en donne le tableau suivant :

Par la population . .	336,777	mètres cubes.
les chevaux . . .	132,370	
le bois à brûler .	855,385	
le charbon de bois	1,250,700	
la houille	314,215	
la cire.	1,071	
le suif	25,722	
l'huile	28,401	
	2,944,641	

Il rapproche ensuite de ce résumé les observations qu'il a faites pour déterminer la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air de la même ville.

Ces expériences, exécutées à l'aide de l'appareil de Brunner, auquel on sait que M. Boussingault a fait d'importantes modifications, ces expériences comprennent 142 observations exécutées durant les années 1840 et 1841. Le travail de M. Boussingault présente un tableau considérable où se trouvent consignées toutes ces expériences avec indication de la date, du jour, de l'heure nocturne ou diurne, du volume d'air reçu dans l'aspirateur, de la température de l'air, de la pression, de l'acide carbonique en volume à 0 degrés, et à 0,76 de pression ; du volume de l'air à 0 degrés, pression 0,76, plus le volume d'acide carbonique ; de l'acide carbonique rapporté à 10,000 volumes d'air ; de la température à midi ; de la direction du vent à midi ; de l'état du ciel à midi.

La moyenne de toutes ces observations est de 4,00 rapporté à 10,000 volumes d'air $\frac{4}{10000}$.

M. Boussingault rappelle que les observations faites jusqu'ici sur

l'acide carbonique de l'air atmosphérique donnent pour 10,000 volumes d'air.

Près Paris 4,0 d'après les observations de M. Thenard.
En Suisse 4,15 pour cent quatre observations de M. Th. de Saussure.
Groningue 4,20 pour quatre-vingt-dix expériences de M Verver.
Dans Paris 4,00 pour les observations de M. Boussingault.

M. Th. de Saussure a trouvé plus d'acide carbonique pour la nuit que pour le jour; cinquante-sept observations comparatives lui ont donné

pour le jour : acide carbonique 4,0
pour la nuit : — — 4,3.

Quarante-huit observations de nuit, faites à Paris, ont donné à M. Boussingault :

4,2;

les observations diurnes correspondantes donnent :

3,9.

Ce résultat semble donc justifier l'opinion de M. de Saussure. Cependant, dit M. Boussingault, en présence des nombreuses anomalies que présentent les observations partielles, je crois que pour admettre ce résultat d'une manière définitive, il convient d'attendre de nouvelles recherches.

Le tableau précieux de M. Boussingault peut seul donner une idée exacte de ces anomalies.

414. — De l'action de certaines huiles essentielles sur l'organisme animal; par M. Mitscherlich (*Extrait du Journal de chimie médicale*, t. X, 2e série, p. 312).

L'action des huiles essentielles n'a pas encore été examinée jusqu'à présent, et c'est pour l'huile volatile de térébenthine seulement qu'on a noté les symptômes déterminés par l'ingestion à fortes doses. M. Mitscherlich a fait, avec plusieurs d'entre elles, des expériences qui décèlent le plus ou moins d'énergie de certaines de ces huiles envisagées sous le rapport de leurs propriétés

toxiques. Ces expériences démontrent le passage de ces huiles dans le torrent de la circulation, et leur élimination par l'exhalation pulmonaire, et en partie aussi par l'excrétion rénale; elles font connaître en outre les symptômes auxquels elles donnent lieu et qui déterminent la mort; enfin les lésions cadavériques qu'on rencontre dans l'estomac, les intestins, etc., après cette sorte d'intoxication. Malheureusement elles ne nous fournissent encore aucun éclaircissement sur la manière d'agir de ces substances. Voici d'ailleurs les conclusions que l'auteur a tirées des observations recueillies sur les animaux (lapins, chiens, etc.).

I. Huile volatile de moutarde.

1° L'huile de moutarde est un poison violent; elle tue les animaux dans un espace de temps plus court que ne le font les autres huiles essentielles citées ci-après;

2° Elle provoque une inflammation locale qui cependant n'est pas très-forte dans le canal intestinal; cette inflammation détermine un fort détachement de l'épithélium, sans toutefois occasionner aucun changement dans la disposition du tissu cellulaire;

3° Elle est absorbée, et son odeur permet d'en reconnaître facilement la présence dans la cavité abdominale et dans le sang;

4° Elle est en partie rejetée par l'exhalation qui s'opère à la surface pulmonaire; et, dans un cas, elle a communiqué à l'urine l'odeur de raifort;

5° Dans les cas d'empoisonnement par cette huile, l'irritabilité musculaire persiste longtemps encore après la mort.

II. Huile volatile de sabine.

1° L'huile de sabine est un poison violent, mais qui ne tue les animaux qu'avec beaucoup moins de promptitude que l'huile de moutarde;

2° Elle est absorbée, ainsi qu'on peut le reconnaître à son odeur, dans la cavité abdominale et dans le sang;

3° Elle est rejetée en partie par l'exhalation pulmonaire, et en partie aussi par la sécrétion urinaire, ainsi que le démontre l'odeur qui lui est propre;

4° Elle n'occasionne, même à doses mortelles, que peu de

changements dans le canal intestinal, et seulement un engorgement des vaisseaux sanguins qui se distribuent au jejunum, plus un détachement de l'épithélium ;

5° Son action sur les veines est telle, qu'après la mort, ces organes sont gorgés de sang ; et dans un cas, on a pù observer dans l'urine des cylindres qui probablement étaient formés par la membrane interne des canaux urinaires de Bellini ;

6° L'irritabilité musculaire persiste longtemps après la mort, et le cœur, dont les cavités sont gorgées de sang, présente longtemps encore des pulsations.

III. Huile volatile de carvi.

1° L'huile volatile de carvi est un poison violent ; cependant son action toxique est moindre que celle des deux huiles précédentes ;

2° Elle est absorbée, ce qu'on peut aisément reconnaître à son odeur, dans la cavité abdominale ;

3° Elle est en partie rejetée par l'exhalation pulmonaire, mais l'urine n'en offre aucun indice ;

4° Elle détermine des changements de structure dans l'estomac et le jejunum, mais sans y produire d'inflammation, pas même de congestion sanguine.

IV. Huile volatile de fenouil.

1° L'huile de fenouil est un poison violent, mais néanmoins plus faible que les huiles essentielles qui précèdent ;

2° Elle est absorbée ainsi qu'on peut le reconnaître à l'odeur qu'exhale la cavité abdominale ;

3° Elle est en partie rejetée par l'exhalation pulmonaire, mais l'urine n'en offre pas le moindre indice ;

4° Elle détermine dans le tube intestinal un changement de structure tout à fait semblable à celui dont il a été question en parlant de l'huile de carvi.

V. Huile volatile de térébenthine.

1° L'huile de térébenthine est un poison bien plus faible que les quatre huiles essentielles précédentes ;

2° Elle est absorbée, comme il a déjà été démontré antérieurement par Hertwig et autres expérimentateurs, et on la reconnaît très-distinctement à l'odeur qui lui est propre, aussi bien dans l'air expiré que dans la cavité abdominale, etc.;

3° Elle est rejetée en partie par l'exhalation pulmonaire, et elle communique à l'urine une odeur spécifique, fait connu depuis longtemps;

4° Elle n'a pas provoqué, dans les expériences de M. Mitscherlich, d'inflammations de l'estomac, mais un changement tout particulier dans la structure de cet organe, avec un détachement considérable de l'épithélium et formation de phlyctènes sanguinolentes;

5° Ce n'est pas seulement à l'estomac et au jejunum que se trouve borné le détachement de l'épithélium, comme il arrive avec les huiles volatiles dont il a été parlé plus haut; mais l'huile de térébenthine, parvenue dans le gros intestin, y détermine un effet semblable, et c'est ainsi qu'elle donne lieu à un effet purgatif et à des évacuations alvines de nature muqueuse.

415. — Mémoire sur le passage de quelques médicaments dans l'économie animale et sur les modifications qu'ils y subissent; par MM. Laveran et Millon (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 347).

Ce Mémoire a pour objet de saisir la transformation des médicaments à leur sortie de l'économie, et de mettre en relation les effets physiologiques qui se sont produits avec les changements chimiques qui peuvent se constater.

Les observations les plus nombreuses de MM. Laveran et Millon portent sur l'administration du tartrate double de soude et de potasse. Ils ont, en outre, administré le sulfate de soude quinze fois, le soufre quatre fois et la salicine a été prise par dix malades différents.

Le tartrate double de soude et de potasse, très-employé au temps de Lémery sous le nom de *sel de Seignette*, figure encore dans la matière médicale comme purgatif doux. On l'administre à la dose de 30 à 50 grammes, sans que son usage soit jamais suivi du moindre inconvénient.

La constitution chimique de ce sel a permis de fixer un point qui a justement éveillé l'attention depuis plusieurs années, à savoir:

la conversion des alcalis minéraux combinés aux acides organiques, en carbonates alcalins. Depuis des observations intéressantes dues à M. Wœhler, on considérait cette transformation comme un phénomène constant ; elle est, au contraire, d'une extrême variabilité. Sur 268 ingestions, 175 ont été suivies d'urines alcalines, 87 d'urines acides et 6 d'urines sensiblement neutres. On peut, en suivant certaines règles, provoquer l'expulsion complète du sel de Seignette par le tube intestinal ; le passage du sel par les urines est alors un cas infiniment rare. On peut, au contraire, le faire pénétrer dans l'économie, saturer ainsi les urines d'une dose énorme de carbonate alcalin ; l'évacuation du tartrate par les selles devient l'exception.

Si un grand nombre de médicaments se trouvent soumis à de semblables variations, il est difficile de croire qu'il en soit autrement, on comprend quel prix doit attacher la médecine à éviter ces variations ou à les faire tourner à son profit.

Après avoir décrit avec soin les méthodes d'analyse qu'ils ont mises en usage, MM. Laveran et Millon établissent qu'il est constant que le sel de Seignette ne s'échappe jamais par les urines à l'état de tartrate, et que celui qui prend cette voie est entièrement converti en carbonate.

Lorsque le sel de Seignette est pris en peu de temps et à la dose de 40 à 50 grammes, son effet tend à se concentrer sur les voies digestives. Les vomissements sont très-rares, mais l'ingestion est toujours suivie de plusieurs selles liquides. Ce n'est que d'une manière exceptionnelle que les malades n'éprouvent rien du côté du tube digestif ; mais, dans ce dernier cas, ils rendent des urines alcalines.

Prescrit à petite dose, de manière que 20, 30 ou 40 grammes ne soient pris qu'en huit ou dix heures, le tartrate double produit des effets opposés. Dans ce cas, la purgation est l'exception ; l'alcalinité des urines devient l'état habituel : un seul litre d'urine peut saturer jusqu'à 250 divisions de l'acide sulfurique normal, versé goutte à goutte, à l'aide de la burette alcalimétrique de M. Gay-Lussac. De sorte qu'en ne tenant compte que du tartrate double de soude et de potasse, on voit qu'à haute dose il est directement expulsé par le mouvement de l'intestin ; tandis que de petites quantités, bien qu'elles soient réitérées, pénètrent l'économie, sont transformées par elle, amenées au dernier terme d'oxydation

dans la partie combustible de leurs éléments, et enfin éliminées par les urines à l'état de carbonate alcalin. Dans le premier cas, il y a indigestion, dans le second assimilation, sécrétion ; ici, c'est plutôt un médicament, là un aliment.

Jusque-là, toute la différence réside dans la dose ; voici maintenant la part des aptitudes individuelles et des états variables de l'organisme.

Les hommes forts, atteints d'indispositions légères, montrent la meilleure aptitude à digérer le tartrate ; la faiblesse, au contraire, amène la purgation.

La constipation habituelle, alors même qu'on peut la rapporter à une maladie du cerveau ou de la moelle est une condition favorable à l'absorption....

Les malades atteints de dérangement du tube digestif ont très-peu de capacité absorbante ; il en est encore de même lorsque la fièvre domine....

Cependant, malgré les conditions les moins favorables à la combustion du tartrate, on peut encore le forcer à pénétrer par les voies de l'absorption. On y parvient d'abord en fractionnant de plus en plus les doses ; ensuite en insistant sur l'emploi du sel. Le premier jour les urines sont acides, le second ou le troisième l'alcalinité se présente déjà.

Une fois bien fixés sur les moyens de transformer le sel de Seignette en carbonate, MM. Laveran et Millon ont cherché quelle pouvait être son utilité thérapeutique.

Les premières tentatives furent dirigées sur des malades atteints de pneumonie aigüe et de rhumatismes articulaires. Lorsque la résistance que l'absorption éprouve dans ces différents cas avait été vaincue, le sang était analysé à l'aide de la méthode imaginée par M. Dumas, et rendue vulgaire par les publications de MM. Andral et Gavarret ; mais sur dix saignées, la fibrine ne diminua jamais de quantité, et le sang se chargea d'une couenne aussi forte qu'en l'absence du tartrate. Toutefois, chez le plus grand nombre de ces malades, la proportion d'urée offrit un accroissement notable, et fournit ainsi l'indice certain d'une combustion plus rapide.

Cet accroissement des forces de l'oxydation conduisit à essayer si l'on ne trouverait pas, dans l'administration du tartrate double, un moyen d'activer la nutrition lorsqu'elle était languissante. Une observation suivie des maladies les plus variées a pleinement confirmé cette prévision.

MM. Laveran et Millon citent ici plusieurs observations.

Le sel de Seignette s'appliquerait sans doute très-bien s'il était administré, suivant la méthode d'absorption, aux maladies qui se caractérisent par une sécrétion anormale d'acide urique. Ce sel communique, en effet, une activité particulière à la digestion; le carbonate alcalin qui se forme est apte à dissoudre l'acide urique, et à prévenir ainsi la formation des dépôts ; le médicament pénètre sous forme d'aliment, et comme ce dernier semble la cause la plus directe du mal, le remède se produit aux sources mêmes de l'affection.

Après avoir étudié les transformations d'un médicament qui pouvait se brûler en partie, MM. Laveran et Millon ont observé le passage d'une substance dont tous les éléments, fortement oxydés, ne pouvaient contracter dans l'économie animale aucune oxydation nouvelle, ils ont fait choix du sulfate de soude.

Les urines contiennent normalement de l'acide sulfurique combiné, dont la proportion a été déterminée; elles varient de 2 gr. à 2,5 gr. en calculant sur l'acide sulfurique anhydre SO^3. Le sulfate de soude suit dans son passage les mêmes règles que le sel de Seignette. A doses fractionnées, les individus vigoureux et convalescents l'absorbent et le rejettent sans modification aucune. On fait arriver ainsi sans efforts 10 et 15 grammes de sulfate de soude dans les urines.

Dans des conditions contraires, lorsque le sujet est faible, lorsque la dose est forte et unique, ou bien si la fièvre agit, si les voies digestives sont dérangées, les urines ne contiennent que la proportion normale d'acide sulfurique.

Il est impossible de ne pas remarquer ici que les voies de l'absorption sont parallèles à celles de la combustion.

L'administration du soufre fournit des résultats négatifs; il ne s'absorbe pas, et n'est oxydé ni modifié en aucune façon.

L'inertie bien constatée de la salicine a fait borner son emploi à quelques cas de fièvre intermittente légère. Il était curieux de savoir si cette substance entièrement combustible, mais qui renferme une énorme proportion de carbone, et diffère ainsi très-notablement des autres substances alimentaires, ne subirait pas quelque transformation particulière. Dix individus qui ont fait usage de la salicine, ont constamment offert le même résultat. Leurs urines contenaient toutes de l'hydrure de salicyle et de l'acide salicylique.

La réaction caractéristique que ces principes fournissent avec les persels de fer se produit invariablement. La coloration violette est très-intense dans l'urine même. Elle se retrouve dans les produits de la distillation de l'urine, dans l'extrait alcoolique et dans l'extrait éthéré ; on parvient même, sans trop de peine, à retirer de l'urine des cristaux d'acide salicylique. Ainsi les forces oxydantes de l'économie s'exercent sur la salicine et conduisent les éléments organiques contenus dans cette substance à des produits identiques à ceux du laboratoire.

Nos organes opèrent, dans leur action comburante, comme un mélange d'acide sulfurique et d'acide chromique, comme de la potasse en fusion ; c'est-à-dire comme les agents d'oxydation les plus énergiques. Ce n'est sans doute qu'un cas très-restreint du grand phénomène de combustion qui accompagne partout les phénomènes de la vie animale ; mais la conversion simple de la salicine, et la réaction très-saillante qui l'accompagne, ajoutent encore quelque chose à la démonstration principale.

416. — Traitement du diabète sucré par les alcalis et les sudorifiques ; par MM. Mialhe et Contour (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. XIX, p. 111).

Dans un cas de diabète sucré, l'usage infructueux du chlorure de sodium continué pendant quinze jours, a été suivi de l'administration du carbonate de soude et de la magnésie calcinée. Les urines qui contenaient 45 grammes de sucre par litre (MM. Mialhe et Contour n'indiquent pas la quantité des urines rendues en vingt-quatre heures) en ont été entièrement débarrassées. Le malade a pris d'abord 4 grammes de bicarbonate, puis 6 grammes, et progressivement jusqu'à 12 grammes dans les vingt-quatre heures. Quant à la magnésie, sa dose n'a jamais dépassé 1 gramme par jour. Le malade a fait usage en même temps de la flanelle et des bains de vapeur.

M. Mialhe trouve dans ce fait la confirmation d'idées théoriques qu'il a exposées sur la cause du diabète. (*Annales de chimie et de physique,* t. XII, p. 120, 3e série).

417. — Sur la localisation des poisons (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 177, 690, 692).

MM. Flandin et Danger ayant eu occasion d'insister sur la localisation des poisons au sujet de l'empoisonnement par le plomb, M. Orfila a rappelé que dans des recherches antérieures il avait distingué avec soin les différents organes les uns des autres; qu'ainsi on lisait dans un Mémoire déjà ancien sur l'arsenic : « Le cerveau « contenait à peine de l'arsenic; il y en avait un peu plus dans les « poumons; le cœur et les reins en renfermaient davantage, et à « peu près autant l'un que l'autre; le foie et la rate en donnaient « encore plus que les autres viscères. » Dans un travail sur l'antimoine, publié le 10 mars 1840, M. Orfila était encore arrivé à cette conséquence : « Que le foie et les reins contiennent beaucoup plus « d'antimoine que les autres organes. »

De leur côté, MM. Flandin et Danger espèrent avoir constaté comme nouveaux les faits suivants :

1° De quelque manière qu'on empoisonne un chien par l'antimoine, on ne retrouve pas le métal dans ses poumons, non plus que dans le cœur, le cerveau, les muscles et les os; l'empoisonnement eût-il été produit par les organes de la respiration, au moyen du gaz hydrogène antimonié, c'est toujours spécialement dans le foie, la rate, les reins et les urines qu'on retrouve le poison;

2° Dans le cas d'empoisonnement par le cuivre, on ne retrouve ce métal ni dans le cœur et les poumons, ni dans le système nerveux, ni dans les muscles et les os, non plus que dans les reins et les urines; on le retrouve dans le foie, la rate et le tube intestinal;

3° Dans les cas d'empoisonnement par le plomb, on retrouve cet élément toxique dans le foie, la rate, les reins, l'urine et les poumons, mais non dans le cœur, ni dans les systèmes nerveux, musculaire et osseux.

418. — Essai sur l'allotropie des corps simples et sur ses rapports avec certains cas d'isomérie de leurs combinaisons; par M. J. Berzélius (*Revue scientifique et industrielle*, t. XV, p. 137).

Le nom de M. Berzélius et l'importance du sujet que ce chimiste

célèbre a traité, nous font un devoir de reproduire son travail en entier.

Il est connu que quelques corps simples peuvent se présenter avec des caractères, tant chimiques que physiques, très-différents. Ainsi, par exemple, le charbon de bois, la plombagine et le diamant ne sont que différentes formes de carbone. Dans mon vingtième *Rapport annuel sur les progrès de la Chimie* (1830, p. 41), j'ai proposé de nommer ces différentes conditions *des états* ou *modifications allotropiques*, et j'ai tâché de montrer que l'isomérie des corps composés est due, tantôt à ce que l'ordre dans lequel les atomes de leurs éléments sont rangés est différent, tantôt à ce que l'un ou l'autre de leurs éléments se trouve dans des états allotropiques différents.

On a jusqu'à présent considéré les différents états sous lesquels un très-petit nombre de corps simples a été connu comme des exceptions particulières. Je vais montrer que ces états allotropiques appartiennent à un plus grand nombre d'entre eux que l'on n'a supposé jusqu'ici; et je tâcherai de rendre probable que c'est une propriété commune à eux seuls, sinon à l'état isolé, du moins à l'état de combinaison.

Depuis la découverte que le diamant en brûlant se convertit en acide carbonique, tout comme la plombagine et le charbon de bois, on a été convaincu que la matière pondérable dans ces trois substances n'est que du carbone, malgré la différence de leurs propriétés, telles que le poids spécifique, la chaleur spécifique, le pouvoir de conduire la lumière, la chaleur et l'électricité, la combustibilité, etc.

Aussi longtemps qu'une telle différence d'état n'avait été observée que dans le carbone, il était naturel de la regarder comme une exception particulière à cet élément. Le silicium s'est montré ensuite dans deux conditions différentes, et par des expériences ingénieuses, M. Frankenheim a prouvé que le soufre a aussi ses états allotropiques (*Journal für praktische Chemie*, t. XVI, p. 1), qu'il a proposé de désigner par les lettres grecques ajoutées au symbole chimique du soufre, par exemple, $S\alpha$, $S\beta$ et $S\gamma$. Je le ferai de même à son exemple pour les autres corps simples. Quoique M. Frankenheim n'ait fait aucune distinction entre la différence d'état chez les corps simples et l'isomérie des corps composés, qu'il a compris sous la distinction commune d'isomères, son Mémoire

sur les différents états du soufre a jeté beaucoup de lumière sur cette partie de nos connaissances. Je tâcherai ici de lui faire faire encore un pas en avant, en considérant sous le même point de vue les corps simples en général.

Le *carbone* a trois états allotropiques : 1° Le charbon de bois, $C\alpha$, se distingue des autres par la facilité avec laquelle il brûle, par un poids spécifique inférieur, ainsi que par une plus grande chaleur spécifique. On peut objecter à cette modification allotropique qu'elle n'est qu'un surcarbure d'hydrogène. Cette objection est fondée sur ce que le charbon de bois contient une trace d'hydrogène, qu'on peut toutefois enlever en chauffant le charbon au rouge sombre dans un courant de gaz chlore sec aussi longtemps qu'il se produit de l'acide hydrochlorique, sans que le charbon restant perde ses propriétés distinctives. Il est, du reste, facile d'obtenir le $C\alpha$ d'une autre manière, en le réduisant du carbonate sodique au moyen du potassium. Le carbone ainsi obtenu, bien lavé et séché, s'allume et brûle encore plus facilement que la poudre du charbon de bois. Par une température très-élevée, le charbon de bois passe à l'état suivant : 2° la plombagine, le coke et toutes les variétés du charbon douées de l'éclat métallique $C\beta$; 3° le diamant $C\gamma$. Ces deux états allotropiques diffèrent du $C\alpha$, d'abord par la grande difficulté avec laquelle ils brûlent, mais ils diffèrent aussi entre eux. Le $C\gamma$ est ordinairement incolore, transparent ; il surpasse tous les autres corps en dureté. Il affecte les formes cristallines du système régulier. Le $C\beta$ est opaque, doué d'un éclat métallique, gris d'acier, peu dur, quelquefois cristallisé ; mais la forme de ses cristaux, quoiqu'elle n'ait pas pu être déterminée avec rigueur, n'appartient pas au système régulier. Le carbone est par conséquent dimorphe dans ces deux états. Le poids spécifique du $C\gamma$ est 3,5, celui du $C\beta$ ne surpasse point 2,5, et celui du $C\alpha$ est encore au-dessous de celui du dernier. La chaleur spécifique du $C\gamma$ est 0,147, celle du $C\beta$ est 0,197 et celle du $C\alpha$ 0,24. Le $C\gamma$ ne conduit pas l'électricité, les $C\beta$ et $C\alpha$ sont d'assez bons conducteurs. Les états allotropiques du carbone diffèrent donc essentiellement entre eux par leur poids spécifique, leur chaleur spécifique, leur forme cristalline et leur oxydabilité en omettant leurs autres différences. Remarquons que, quoique nous connaissions le carbone à l'état de $C\gamma$, nous ignorons complétement les circonstances dans lesquelles il passe dans cet état. Il est, par analogie, probable que d'autres corps simples peuvent

avoir des états allotropiques, quoique nous n'ayons pas les moyens de les y faire passer.

Le carbone entre dans un grand nombre de combinaisons isomères. Nous n'avons cependant jusqu'à présent aucune donnée qui puisse justifier la conclusion que ces combinaisons contiennent le carbone dans différents états d'allotropie, quelque probable qu'il soit que, par exemple, l'acide carbonique et l'acide oxalique ne le contiennent point au même état.

Le *silicium* se présente sous deux modifications analogues aux états $C\alpha$ et $C\beta$ chez le carbone. On obtient le $Si\alpha$ par la réduction, à la manière connue, à l'aide du potassium. Il s'allume et brûle avec vivacité à une température peu élevée ; il détone lorsqu'on le jette sur du salpêtre fondu ; il se combine avec le soufre lorsqu'on chauffe le mélange ; l'acide chlorhydrique le dissout avec dégagement de chaleur. Le $Si\alpha$ passe, à une forte chaleur rouge, à l'état de $Si\beta$. Son apparence extérieure ne change pas, mais il devient incombustible. On peut le chauffer au point le plus chaud de la flamme du chalumeau sans qu'il s'oxyde lorsqu'on le fond avec du salpêtre ; celui-ci n'est pas décomposé, pourvu que la chaleur ne soit pas assez forte pour mettre une partie de l'alcali en liberté, et enfin le $Si\beta$ n'est plus attaqué par l'acide hydrofluorique. La différence entre $Si\alpha$ et $Si\beta$, en poids et chaleur spécifique, n'a pas été examinée.

Le silicium produit de nombreuses combinaisons isomères où il est facile de s'apercevoir quelle part prennent ses états allotropiques à l'isomérie de ces combinaisons. Si l'on traite le sulfure de silicium ou le fluorure silicique par l'eau, celle-ci est décomposée et donne naissance à un acide silicique assez soluble dans l'eau et parfaitement soluble dans l'acide chlorhydrique. Comme les deux combinaisons siliciques qui donnent naissance à l'acide contiennent le silicium à l'état de $Si\alpha$, il faut bien que l'acide le contienne aussi dans ce même état. La modification soluble de l'acide silicique passe facilement par la chaleur à la modification insoluble, c'est-à-dire que la chaleur produit sur le silicium combiné avec l'oxygène le même changement que sur le silicium non combiné. Les deux modifications de l'acide silicique diffèrent donc en ce que le radical de l'un est $Si\alpha$, et de l'autre $Si\beta$.

Le règne minéral nous présente de nombreux silicates entièrement solubles dans l'acide chlorhydrique, dont l'acide silicique, par conséquent, a pour radical $Si\alpha$. Quand ces silicates sont exposés à un

feu modéré, il arrive un moment où l'acide chlorhydrique en extrait les bases sans agir sur l'acide silicique qui reste non dissous (la nature nous offre aussi des silicates dans cet état), ou bien l'acide chlorhydrique reste sans action, et ne peut point s'emparer des bases, même les plus énergiques, telles que les alcalis et les terres alcalines. On a, en général, attribué la solubilité de ces minéraux, autrefois appelés des zéolithes, à la présence de l'eau chimiquement combinée; mais il est évident que celle-ci n'y a aucune part, puisque, par exemple, l'idocrase et le grenat, que le règne minéral nous offre à l'état insoluble, repassent par la fusion à l'état soluble. La solubilité d'un silicate ne dépend donc pas de sa combinaison avec l'eau, dont la présence ne fait que prouver que la combinaison n'a pas été exposée aux circonstances qui auraient fait passer le silicium à l'état Siβ, et par lesquelles l'eau aurait été dégagée. Le règne minéral nous présente aussi d'autres silicates qui contiennent les bases les plus énergiques sur lesquels les acides les plus forts restent sans action par la voie humide, ainsi que le bisulfate potassique par la voie sèche. Il n'est pas douteux que ces silicates contiennent le silicium à l'état de Siβ; mais l'insolubilité des alcalis et des terres alcalines est alors moins intelligible. Nous y reviendrons.

Le *soufre* peut se présenter sous trois états allotropiques, d'après les expériences de M. Frankenheim citées plus haut. Aucune de ces modifications ne paraît être analogue à l'état que nous venons de désigner par β chez le carbone et le silicium. MM. Scheerer et Marchand (*Journal für praktische Chemie*, t. XXIV, p. 129) ont prouvé que le Sα et le Sβ diffèrent entre eux non-seulement par la forme de leurs cristaux, mais aussi par leur poids et leur chaleur spécifique. M. Frankenheim a prouvé que la chaleur du Sγ est plus grande que celle des précédents, ou du moins que le calorique est rendu latent pendant le passage de Sβ à Sγ. Il a rendu très-probable que le gaz du soufre dont M. Dumas a déterminé le poids spécifique, est celui de Sγ. Il est certain que le soufre gazéiforme contenu dans le gaz acide sulfureux et dans le gaz hydrogène sulfuré, a la pesanteur spécifique normale et conforme au poids atomique du soufre. On peut encore se faire la question : Quel rapport y a-t-il entre les trois états allotropiques du soufre et les trois classes d'acides de ce radical à 1, 2 et 3 équivalents de soufre?

Le *phosphore* paraît également avoir trois états allotropiques, dont deux se laissent reconnaître dans les combinaisons isomères qu'il

forme avec l'oxygène, le soufre et l'hydrogène. J'en ai déjà fait l'exposition dans mon Mémoire sur les combinaisons du phosphore avec le soufre. C'est la possibilité de reconnaître l'état allotropique du phosphore dans quelques-unes des combinaisons qui y sont décrites, qui m'a engagé à considérer cette question sous un point de vue plus général.

Le *sélénium* imite le soufre. Il a son état mou, où il se laisse tirer en fils, et qui paraît correspondre à $S\gamma$. Précipité de sa vapeur, ou obtenu par voie humide, à l'aide du zinc ou de l'acide sulfureux, il est d'un beau rouge qui paraît être l'état analogue à $S\alpha$. Une chaleur légère le fait passer à un autre état, dont la couleur est le gris plombé, dans lequel on le trouve souvent cristallisé. Si cet état n'est point un simple changement mécanique de l'état précédent, il doit correspondre à $S\beta$. On ne connaît point de combinaisons isomères du sélénium.

L'*arsenic* est connu sous deux états différents. L'$As\alpha$ se produit par la sublimation, lorsque la vapeur de l'arsenic se condense sur un corps froid ou peu échauffé. Il s'oxyde à l'air peu à peu, et donne naissance à l'oxyde noir d'arsenic. L'oxydation va très-vite, lorsque la température est entre 35 et 50 degrés. On obtient l'$As\beta$ aussi par sublimation, mais lorsque la vapeur se condense contre un corps dont la température n'est qu'à un petit nombre de degrés inférieure au point de condensation de la vapeur. Il est plus blanc et plus éclatant que l'$As\alpha$, et se laisse conserver indéfiniment sans s'oxyder. Son poids spécifique est plus grand que celui de l'$As\alpha$. L'acide arsénieux a deux modifications isomères qui se produisent dans les mêmes circonstances que les deux états allotropiques du radical. La vapeur de l'acide arsénieux condensée sur un corps froid, ou peu échauffé, se dépose en forme d'une poudre blanche ou en petits cristaux octaédriques qui constituent l'une de ses modifications isomériques. Condensé sur un corps dont la température s'approche du point de condensation de la vapeur, l'acide prend un aspect vitreux et présente une masse incolore et transparente d'un poids spécifique plus grand que celui de la modification précédente, à laquelle il passe peu à peu en devenant opaque et laiteux. Il paraît donc s'ensuivre que l'acide arsénieux blanc contient l'$As\alpha$ et l'acide vitreux l'$As\beta$. Quant à l'acide arsénique, nous n'en connaissons qu'une seule modification qui paraisse convenir à l'$As\alpha$, quoique les modifications isomériques de l'acide phosphorique laissent présupposer des modifications analogues dans l'acide arsénique et les arséniates.

Le *tellure* ne nous présente qu'un seul état allotropique ; ce métal est, au reste, peu étudié sous ce rapport. Il présente cependant des modifications isomères, tant de l'acide tellureux que de l'acide tellurique, analogues à celles de l'acide silicique, et qui laisseraient conjecturer que leurs caractères différents dérivent d'une source analogue.

On en peut dire autant de l'*antimoine*.

Le *chrome* nous fournit des phénomènes qui contribuent beaucoup à éclaircir cette question. C'est un fait connu que le chrome, tel qu'on le réduit par le charbon à une température très-élevée, se présente comme un métal grisâtre, quelquefois cristallin, incombustible même au point de la flamme oxydante du chalumeau, et insoluble dans l'eau régale bouillante. Il se trouve donc dans le même état que le silicium qui a été chauffé au rouge : c'est le Crβ.

Mais le chrome a aussi son état Crα auquel on n'a point jusqu'ici fait attention : on l'obtient en réduisant le chlorure chromique sublimé (qui ne doit contenir ni humidité ni oxyde chromique) au moyen du potassium, à la manière ordinaire. Cette expérience donne un métal pulvérulent, grisâtre, qui ne décompose point l'eau même bouillante, mais qui, légèrement chauffé, prend feu et brûle avec vivacité en laissant de l'oxyde chromique vert. L'acide hydrochlorique le dissout à froid avec dégagement de gaz hydrogène. Si l'on noie quelque peu du chrome ainsi obtenu dans une goutte d'acide nitrique concentré, il ne s'y dissout pas ; mais si on chauffe le mélange, le chrome s'oxyde avec une vive et brillante déflagration. Nous retrouvons donc dans le chrome les mêmes états allotropiques que dans le silicium. Aussi les deux modifications isomères de l'acide silicique se reproduisent dans l'acide chromique. L'oxyde chromique soluble chauffé au rouge, passe à l'état insoluble, en dégageant de la chaleur et de la lumière (phénomène qui n'a pas encore été observé avec l'acide silicique, mais qui a eu lieu avec beaucoup d'autres corps qui passent d'une modification isomère à une autre). Lorsque l'oxyde chromique de cette modification se trouve cristallisé, il est presque plus dur que le cristal de roche et les arêtes de ses cristaux coupent le verre. Nous connaissons de cette modification de l'oxyde chromique un sulfate et quelques combinaisons avec les bases, qui sont, comme l'oxyde seul, inattaquables à la voie humide par les réactifs chimiques même les plus énergiques. Il est clair que l'état en question n'est point une propriété particulière à

l'oxyde de chrome, puisque le chlorure chromique sublimé, d'après les ingénieuses expériences de M. Henry Rose, se trouve dans un état analogue. Il est aisé d'en inférer que leur état particulier est dû au chrome qui est leur principe commun, et qui doit s'y trouver à l'état de Crβ.

L'oxyde chromique présente encore un troisième état isomère, celui dont l'hydrate est bleu, et les sels rouges ou violets. Cet état se change en celui de sel vert à une température inférieure à 100 degrés, mais repasse quelquefois au rouge dans des solutions concentrées qu'on laisse quelque temps à elles-mêmes. Cette modification est-elle due à un troisième état allotropique du chrome, que nous ne connaissons point encore, ou seulement à un ordre différent des atomes élémentaires? Quant à l'acide chromique et aux chromates, nous n'en connaissons point de modifications isomériques.

Dans le *titane*, les mêmes phénomènes se répètent; le titane cristallisé, rouge de cuivre, réduit à une température très-élevée, est aussi bien que le chrome obtenu dans les mêmes circonstances, incombustible et inattaquable par les acides, même par l'eau régale : c'est le Tiβ. Le titane que l'on obtient en chauffant le chloride titanique saturé d'ammoniac anhydre dans un courant de gaz ammoniac sec, donne le Tiα. Légèrement chauffé à l'air, celui-ci brûle et se convertit en acide titanique. Il se dissout à froid lentement dans l'eau régale. L'acide titanique présente des modifications isomériques correspondantes, et passe de l'une à l'autre, comme l'oxyde chromique, avec dégagement de feu.

Le *tantale*, qu'il soit réduit par le charbon à une température très-élevée, ou par le potassium, à la manière ordinaire, ne paraît point se trouver dans des états allotropiques différents. Cependant l'acide tantalique offre des modifications isomériques, analogues à celles de l'oxyde chromique et de l'acide titanique, qui parlent en faveur des états allotropiques qui y correspondent chez le radical.

Quant à l'*urane*, si ce que M. Richter a décrit comme de l'urane réduit par le charbon animal à une température très-élevée, était en effet de l'urane métallique, il s'ensuivrait que l'urane doit avoir aussi deux états allotropiques, correspondant aux deux modifications isomériques de l'oxyde uraneux.

Chez les *métaux électro-positifs*, des phénomènes de cette nature sont bien moins évidents. Cependant ils n'y manquent point entièrement et méritent d'être recherchés avec une grande attention.

L'*étain*, qui, par quelques-unes de ses propriétés, imite le titane, présente dans son acide des modifications isomériques analogues à celles de l'acide titanique, d'où l'on peut conjecturer que l'étain a aussi son état Snβ, quoiqu'il ne soit pas encore connu dans l'étain isolé.

L'*iridium* et l'*osmium*, tels qu'on les trouve dans le règne minéral, ont un poids spécifique beaucoup plus grand qu'on ne peut donner à ces métaux lorsqu'ils sont artificiellement réduits de leur combinaison avec d'autres corps, et cette différence en poids spécifique surpasse de beaucoup ce qui paraît être attribué à un état moins compacte de la masse pesée. Dans leur état natif, ils sont d'une indifférence absolue pour les réactifs chimiques, du moins par la voie humide : ils ne s'oxydent point au feu; on peut fondre avec eux d'autres métaux, par exemple, le zinc, le bismuth, l'or, sans qu'ils se lient avec celui-ci. En dissolvant le métal fondu, l'osmiure d'iridium reste non dissous, sans avoir même changé de forme. Il est jusqu'à présent également impossible de produire artificiellement de l'osmium et de l'iridium d'un poids spécifique égal à celui que ces métaux ont à l'état natif, comme de faire passer le carbone à l'état de diamant.

L'osmium, réduit à l'état métallique par l'hydrogène, brûle très-facilement à une température élevée, et donne de l'acide osmique volatil.

L'osmium peut aussi être obtenu à l'état d'oxydes qui contiennent moins d'oxygène que l'acide. Ces oxydes, exposés à un courant de gaz hydrogène, se réduisent à l'état métallique, en donnant de l'eau, sans qu'on ait besoin de les chauffer. L'acide osmique, au contraire, peut être sublimé dans du gaz hydrogène, et ce n'est que lorsqu'on fait passer un mélange de ce gaz avec la vapeur d'acide osmique dans un tube chauffé au rouge qu'il se forme de l'eau et de l'osmium réduit. Cette différence dans la facilité avec laquelle ce métal cède son oxygène, sous l'influence de l'acide ou des oxydes, paraît annoncer que l'osmium se trouve dans un autre état allotropique dans le premier cas que dans le dernier. De même, lorsqu'on traite une solution d'acide osmique par de l'acide sulfureux, il se produit un sulfate bleu, soluble, dont la base n'est aucun des oxydes dont je viens de parler.

L'*iridium*, réduit d'une de ses combinaisons avec le chlore, au moyen de l'acide formique, est, d'après Dœbereiner, soluble dans l'eau régale; réduit de son oxyde par la chaleur blanche, il est par-

faitement insoluble. Son poids spécifique ne surpasse point 16,0, tandis que l'iridium natif a le même poids spécifique que le platine. D'après une loi établie par MM. Dulong et Petit, et confirmée par M. Regnault, le poids atomique d'un corps simple, multiplié par la chaleur spécifique, doit donner les mêmes chiffres que tous les autres. L'iridium doit, par conséquent, avoir la même chaleur spécifique que le platine, puisqu'ils ont le même poids atomique. Mais M. Regnault, en employant à ses expériences sur la chaleur spécifique de l'iridium, ce métal artificiellement réduit, vient de trouver la chaleur spécifique de celui-ci 0,03683, tandis que celle de platine a été trouvée 0,03243. Il paraît donc que l'iridium s'y trouve dans un autre état allotropique qui se distingue de son état natif par un poids spécifique inférieur et une chaleur spécifique supérieure. En ajoutant à ces deux états celui où l'iridium est soluble dans l'eau régale, ce métal paraît avoir trois états allotropiques. Il nous reste à découvrir des états analogues dans le platine, le palladium et le rhodium.

En parcourant avec attention les propriétés des autres métaux, on trouve çà et là des circonstances qui paraissent indiquer en eux des phénomènes analogues, quoique d'une nature moins évidente.

Le *cuivre*, réduit par l'hydrogène à une température au-dessous du rouge, et refroidi dans le gaz hydrogène, se convertit peu à peu à l'air en oxyde cuivreux ; trituré avec du soufre en poudre, il s'échauffe en se combinant avec le soufre, jusqu'à devenir rouge de feu, d'après les expériences de M. Bœttger. Si, au contraire, le cuivre est réduit à une température rouge, quoique bien au-dessous de celle où les particules métalliques commencent à s'agglutiner, le métal ne s'oxyde point à l'air et ne se combine plus à froid avec le soufre. Le cuivre qui a été exposé longtemps à une chaleur légèrement rouge dans un courant de gaz ammoniac sec, subit, d'après les expériences de M. Thenard, des changements de couleur et de ductilité qui le rendent méconnaissable; peut-être s'y trouve-t-il dans un état allotropique particulier.

Le *fer*, le *nickel* et le *cobalt*, réduits de leur oxyde au moyen du gaz hydrogène, à une température au-dessous du rouge et refroidis dans le courant de gaz, prennent feu et brûlent dans l'air. (Je renvoie le lecteur aux expériences de M. Magnus (*Annalen der chemie und physik von Poggendorff*, t. III, p. 31), qui a découvert ce phénomène intéressant, pour les preuves qui démontrent que le gaz

hydrogène n'a aucune part à leur combustibilité). Ajoutons à cela que le fer peut être obtenu dans un état où, dans un courant hydro-électrique, il dégage de l'oxygène au lieu de s'oxyder. Ces différents états du fer ne sauraient certainement pas être attribués à des causes mécaniques. Nous savons, au reste, que l'oxyde ferrique passe à une température élevée avec dégagement de chaleur et de lumière, tout comme l'oxyde chromique, à un autre état isomérique, où il devient indifférent aux réactifs chimiques.

Si on réduit du phosphate ferreux avec du charbon à une température assez élevée pour faire fondre le phosphure de fer, on obtient un bouton métallique sur lequel les acides n'ont que peu d'action dissolvante, il faut le réduire en poudre fine et le faire bouillir longtemps avec l'acide nitrique ou avec l'eau régale. Quelle peut être la cause de ces propriétés réfractaires qui ne rappellent ni le phosphore ni le fer? On ne saurait les attribuer à la réunion des deux, puisque l'oxydation ne les sépare point et ne fait que reproduire du phosphate de fer, ce qui devrait rendre la combinaison plus avide d'oxygène. Il paraît donc que tout le fer et le phosphore, à une certaine température et à l'état de combinaison, peuvent passer à un autre état allotropique analogue à celui que nous avons reconnu dans le silicium, le chrome et le titane. Si cette conclusion était fondée, il s'ensuivrait que si cet état particulier ne se laisse point produire dans certains corps simples à l'état isolé, il n'en est pas de même lorsqu'ils sont à l'état de combinaison.

Le *manganèse* métallique, qu'on obtient fondu au moyen de la réduction par le charbon à une très-haute température, conserve l'énergie de son affinité, comme s'il était réduit du chlorure manganeux par le potassium à une température moins élevée. La chaleur seule ne le fait donc point passer à l'état d'inertie dont nous venons de parler.

Mais M. Sefstroem a fait la découverte intéressante que, si on mêle l'oxyde manganique avec une certaine quantité d'acide silicique, et si on le fait ensuite réduire et fondre en un bouton, le manganèse s'y trouve dans un état d'inertie complète. Un bouton de manganèse qui contient 8 à 10 centièmes de silicium ne s'oxyde plus au feu et n'est point attaqué par l'eau régale. On ne peut point attribuer ce refus de s'oxyder à la production d'un peu de silice qui recouvre le métal et le préserve du contact de l'acide, puisqu'un siliciure de platine, beaucoup plus chargé de silicium, est soluble dans l'eau

régale, quoiqu'il s'entoure d'une croûte toujours croissante de silice. Il faut donc que les propriétés du manganèse aient été altérées, et que le Siβ ait fait passer le manganèse de son état ordinaire à celui de Mnβ, dans une température où le manganèse seul serait resté non altéré.

Mais rien ne s'oppose alors à ce que l'acide silicique, dans la modification correspondante, ne puisse faire passer le manganèse dans l'oxyde manganeux au même état, et produire ainsi un silicate manganeux, entièrement indifférent aux agents chimiques, par la voie humide. Ces considérations jettent du jour sur la nature du silicate manganeux natif, qui est inattaquable par les acides les plus forts.

Ce qui peut arriver à un métal aussi éminemment électro-positif que le manganèse, pourrait bien aussi, dans les mêmes circonstances, avoir lieu avec d'autres métaux électro-positifs, par exemple, avec le magnésium, le calcium, le sodium, le potassium, et cela nous expliquerait l'existence des silicates à base de potasse, de soude, de chaux, de magnésie, etc., inattaquables par les acides les plus forts, et dont la décomposition ne se fait que lorsqu'on les soumet à l'influence de circonstances qui font passer leurs éléments à un autre état.

Ces considérations rendent donc probable que tous les corps simples peuvent avoir un état allotropique correspondant à celui que nous connaissons d'une manière certaine dans le carbone, le silicium, le chrome et le titane désigné chez eux par β, quoique la plupart d'entre eux n'y passent point lorsqu'ils sont isolés; mais quand ils se trouvent combinés avec un de ces corps qui, dans des circonstances favorables, y passent facilement, celui-ci les détermine à prendre le même état.

On comprendra donc comment il peut y avoir des silicates, tantalates, titanates, antimoniates, chromites, etc., qui, produits par la voie humide, se laissent, avec la plus grande facilité, décomposer par les acides, mais qui, ayant par la chaleur rouge, passé à un autre état, résistent à l'action des acides d'une manière presque absolue, le radical de l'acide ayant fait passer celui de la base au même état d'inertie.

En jetant ensuite un coup d'œil sur la grande masse de corps composés inorganiques, nous trouvons des exemples épars de cet état particulier, qui contiennent tantôt l'un, tantôt l'autre élément, de manière qu'aucun n'en fasse exception. Le chlorure chromique

sublimé, dont nous avons parlé plus haut, paraît prouver que le chlore peut prendre part à cet état d'inertie.

La grande difficulté avec laquelle le charbon azoté se laisse consumer au feu peut être expliquée parce que le carbone s'y trouve à l'état de Cβ. De même la résistance du phosphure d'azote à l'oxydation à la chaleur rouge, paraît prouver que le phosphore s'y trouve au même état que dans le phosphure de fer, mentionné plus haut. Ce serait peut-être pousser les conjectures trop loin que d'émettre la supposition que le gaz azote doit son indifférence chimique à ce que l'azote s'y trouve dans l'état particulier sus-mentionné, et que, pour qu'il se combine avec l'hydrogène ou l'oxygène, il faut la coopération de circonstances qui le fassent passer à l'état actif. Les combinaisons des métaux avec le bore ou l'azote nouvellement découvertes par M. Balmain, présentent les exemples peut-être les plus frappants de cet état : ainsi, par exemple, le potassium, comme le bore, résiste à l'influence du gaz oxygène et à celle du chlore, même à la chaleur rouge.

Ce que je viens d'avancer dans ce Mémoire n'est, je l'avoue, qu'une moisson retirée du vaste champ des probabilités et des conjectures. Je ne le donne que comme des vues hypothétiques, lesquelles cependant m'ont paru mériter d'être prises en considération, pour ensuite être rectifiées par l'expérience générale.

419. — De l'influence de la pression dans les phénomènes géologico-chimiques; par M. J. Fournet (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XVIII, p. 403).

Nous reproduisons intégralement le travail de M. Fournet ; cette œuvre eût perdu à l'analyse l'intérêt qu'elle puise surtout dans son exposition élégante et habilement suivie.

L'influence de la pression sur les dissolutions et les combinaisons des gaz, joue un rôle si capital dans les phénomènes géologiques, qu'il est essentiel non-seulement de résumer les divers faits qui se sont produits sous son influence, mais encore de faire voir jusqu'à quel point elle modifie les prévisions déduites des expériences du laboratoire. Il est en effet assez ordinaire de voir le chimiste, dont les opérations se font dans des appareils débouchés, fragiles ou perméables, se faire des idées très-fausses sur les réactions qui doivent survenir quand des matières volatiles ou gazeuses sont emprisonnées

et comprimées de toutes parts entre les cavités, les pores des roches, et quand des parois résistantes s'opposent invinciblement à toutes les fuites. De là, une partie des objections qu'ils élèvent sans cesse contre les résultats auxquels arrivent les géologues. Mais il importe peu, car l'observation est un guide aussi sûr que l'expérience; l'une n'a que trop souvent succédé à l'autre, et ce n'est pas un des moindres services que la géologie aura rendus à la science que d'y avoir introduit cette donnée, d'en avoir fait ressortir la puissance et d'en avoir développé enfin les conséquences.

Reprenons les faits à leur origine et suivons-en les déductions pas à pas.

Déjà, vers 1775, Strange avait trouvé de la pierre à chaux non calcinée sur le sommet de quelques basaltes des monts Euganéens. En 1784, Faujas observa aussi à Roche-Mauve et à Villeneuve-de-Berg que le calcaire pouvait être saisi et ramolli par les laves sans éprouver la décomposition qui survient ordinairement sous l'influence d'une haute température. Des faits analogues furent constatés depuis à Torre-del-Greco, mais il restait à expliquer cette circonstance, et c'est en 1795 que Hutton émit les premières idées sur l'influence de la pression. Ses études sur les amygdaloïdes lui avaient démontré que le carbonate de chaux s'y présentait sous des conditions telles, qu'il fallait nécessairement admettre la fusion de ce composé; mais retenu longtemps par l'ignorance où l'on était de sa véritable nature, il ne fut mis hors d'embarras que par les découvertes de Black sur l'acide carbonique, et sur son affinité avec la base calcaire; son génie actif et pénétrant saisit immédiatement l'analogie qui existe entre cette combinaison et le carbonate de baryte; celui-ci, comme on le sait, retient son acide carbonique avec tant de force qu'il peut éprouver la fusion sans se décomposer; pourquoi dès lors le carbonate de chaux ne serait-il pas de même fusible, si un obstacle mécanique s'oppose à la séparation de l'acide d'avec la base?

Tel fut le principe fécond qui permit à Hutton d'étendre ses aperçus sur la formation de quelques roches et de la houille, et s'il se fût contenté d'expliquer par son secours certains phénomènes des filons, il fût resté dans le vrai; mais, comme la plupart des innovateurs, il outre-passa le but en appliquant son idée mère aux tubercules siliceux de la craie, aux septaria, au sel gemme, aux bitumes des roches stratifiées, à la soudure des grains de sable quartzeux des grès, et enfin à la consolidation des couches calcaires en

général, en supposant que tous ces résultats avaient été effectués sous l'influence des fortes pressions et des hautes températures qu'il attribuait aux profondeurs sous-marines.

Cependant un pareil germe devait produire son fruit. Hall essaya de vérifier l'indication de Hutton en introduisant de la craie, des fragments de coquillages, du marbre, du spath calcaire pulvérisés, dans des tubes de porcelaine qu'il exposa à la température de l'argent fondant (21 à 23 degrés Wedgwood), sous une pression équivalente à environ huit atmosphères; la tentative réussit et son résultat fut une sorte de marbre blanc, cristallin, translucide, susceptible de poli et indiquant par conséquent l'existence momentanée d'un état au moins pâteux, favorable à l'arrangement moléculaire en question.

Cette expérience était tellement capitale, qu'elle eût mérité d'être répétée avec toute l'authenticité que Lavoisier, Séguin et Vauquelin mirent à constater la synthèse de l'eau; elle aurait tenu les chimistes en garde contre leurs tranchantes assertions, et une plus vive impression les eût conduits à généraliser le fait. Cependant on ne la perdit pas de vue, car elle fut variée quant à la manière d'opérer, et les géologues étaient avertis.

Bucholtz tassa environ 2 kilogrammes de craie pure et lavée dans un creuset qu'il couvrit d'une simple brique; au bout d'une demi-heure d'un coup de feu rouge, clair et rapide, il reconnut que le volume était diminué de $\frac{1}{6}$, et que les parties superficielles et celles qui se trouvaient en contact avec les parois étaient converties en chaux vive sur une épaisseur de $0^m,002$. Au delà venait un produit à demi-fondu, d'un blanc jaunâtre, très-dur et schistoïde, puis une partie centrale où les signes de la fusion étaient encore plus évidents. En faisant dissoudre ce produit dans l'acide muriatique, on obtint $\frac{45}{100}$ d'acide carbonique, résultat très-peu différent de celui que les analyses les plus rigoureuses attribuent au calcaire.

Hausmann observa de son côté, dans les hauts fourneaux du Wermland, en Suède, des calcaires du creuset dont le ramollissement était poussé à un tel degré, qu'une tige de fer y pénétrait avec la même facilité que dans la neige, d'où il faut nécessairement conclure que des pressions, même très-faibles, suffisent pour s'opposer au dégagement des corps volatils combinés avec certaines bases fixes, fait que M. Gay-Lussac a établi d'une manière différente et tout aussi authentique, à l'aide de considérations d'un autre ordre et basées sur les phénomènes de la distillation.

L'instantanéité du coup de feu influe encore sur le succès de l'opération, car Cassola ayant exposé du calcaire compacte au jet de feu du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, le vit se convertir en calcaire grenu dont les grains étaient rhomboédriques ; d'ailleurs les résultats suivants de Brewster, en démontrant que les dégagements ne sont pas également faciles dans tous les sens, feront peut-être présumer que certains groupements cristallins peuvent, jusqu'à un certain point, y mettre obstacle, Ainsi les globules d'acide carbonique émanent du carbonate de chaux chauffé, suivant les lignes parallèles à la petite diagonale ; la flamme du chalumeau, dirigée sur la surface latérale d'une lamelle de gypse, l'amène à l'état de fusion avec ébullition ; mais si le dard porte sur la face du clivage principal, alors la vapeur aqueuse surmonte facilement les obstacles, et le gypse se déshydrate sans fusion et sans ébullition. Que l'on imagine maintenant des amoncellements irréguliers de cristaux, comme c'est le cas pour les marbres saccharoïdes, ou pour d'autres masses subcristallines analogues, et l'on aura nécessairement une foule de petites oblitérations locales dont les effets, ajoutés à ceux de la cohésion et de l'affinité, pourront contribuer à modérer l'action divellente du calorique.

Des résultats aussi bien établis devraient se prêter naturellement à l'explication de la formation des filons de calcaire éruptif ; cependant l'annonce de la découverte de pareilles masses, faite en Toscane par M. Savi, trouva, dans certains géologues français de notre époque, le même esprit d'incrédulité qui distinguait autrefois les wernériens quand on se hasardait à avancer que les basaltes étaient des produits volcaniques ; tant il est vrai que l'opinion générale ne se laisse ramener à l'évidence qu'avec une excessive lenteur. Ceux-ci regardaient comme chimérique la classification d'une matière lithoïde au rang des matières fondues, par la raison que celles-ci devaient être vitreuses; ceux-là trouvaient que le calcaire était trop peu fusible, qu'il aurait dû se décomposer; et d'ailleurs la fausse idée de l'existence d'un calcaire primitif, cristallin et sédimentaire dominait en plein dans la science, en sorte que l'on cherchait à y attacher les filons de la Toscane.

J'ai donc dû m'assurer de la réalité des découvertes de M. Savi ; et, en 1838, je trouvai, dans la partie jurassique des Alpes, un vaste réceptacle de filons qui, par la variété de leur composition, se prêtent admirablement à tous les genres de recherche. Les résultats géné-

raux de ces observations seront développés dans une autre occasion, n'ayant à m'occuper, pour le moment, que de la simple constatation du fait capital, savoir : celui de l'existence d'un calcaire décidément plutonique. Il fallait pour cela découvrir des gîtes dans lesquels ce minerai était associé d'une manière intime avec des matières dont l'origine ne pouvait être contestée. Et quoi de plus essentiellement igné qu'un feldspath, ou une albite, ou un pyroxène ! Or, les injections dont les grès jurassiques du mont Cenis sont, pour ainsi dire, lardés, ne tardèrent pas à m'offrir le genre d'association que je cherchais. Le feldspath, la chaux carbonatée, le quartz et le fer spathique y sont enchevêtrés l'un dans l'autre ; ils sont tellement contemporains, qu'ils se sont gênés mutuellement dans leur développement cristallin, et les saillies de l'un sont imprimées sur l'autre ; dès lors il ne me fut plus possible de demeurer davantage en suspens, et je n'hésitai pas à ranger tous les gîtes alpins analogues dans la catégorie des masses éruptives, ainsi qu'on peut le voir dans un Mémoire sur la cristallisation des filons, publié à cette époque.

Mais cette conviction, que je venais seulement d'acquérir, s'était déjà emparée de quelques autres observateurs ; car M. Hausmann avait, dès 1818, fait connaître ses idées sur le mode de formation des filons de la Suède et de la Norwège, parce qu'il y avait trouvé des pyroxènes associés de la même manière aux calcaires ; et Leonhardt, de son côté, signalait, à peu près à la même époque que moi, les remarquables phénomènes qu'il observa dans les filons de calcaire saccharoïde qui traversent la formation houillère de Wolfstein, dans la Bavière rhénane.

Rappelons maintenant que l'eau est très-voisine de l'acide carbonique, tant par sa facile gazéification que parce qu'elle joue, comme lui, le rôle d'un acide faible ; elle entre donc, en cette qualité, dans les hydrates, ou plutôt dans les hydrosilicates zéolithiques si nombreux dans les roches éruptives, telles que les porphyres quartzifères, les mélaphyres et les basaltes dont ils remplissent, en tout ou en partie, les bulles et les cavités. On peut donc appliquer à ceux-ci tout ce qui a été dit à l'occasion des carbonates ; mais l'influence de la pression dans leur formation ayant déjà été établie dans un travail récent sur les porphyres, je dois me contenter de ce rapprochement qu'il serait superflu de développer de nouveau.

L'histoire de la science offre souvent des particularités qui pourraient paraître bizarres si l'on ne savait pas que la grandeur de leur ob-

jet oblige les géologues à suivre des routes distinctes, en sorte qu'ils ne se rencontrent pas toujours dans le cours de leurs investigations. Ainsi, pendant qu'ils s'épuisaient en discussion sur les zéolithes, il ne leur était guère venu à l'idée que les persulfures, les arsénio-sulfures et autres masses analogues étant aussi susceptibles de perdre une partie de leur soufre ou de leur arsenic par vaporisation, donnaient par là prise aux mêmes objections que les carbonates et les hydrosilicates. Cependant ces pyrites abondent dans les filons, que l'on est en droit de regarder comme autant de résultats de la fusion, et si elles ont conservé leur excès de gazolithe, c'est uniquement en vertu de la même cause qui a maintenu l'eau et l'acide carbonique dans les combinaisons précédentes.

Les expériences de Knox et de M. Braconnot ont encore démontré l'existence des bitumes dans plusieurs minerais essentiellement plutoniques, et ce résultat est d'autant plus frappant que ces corps sont assez généralement décomposables en un produit charbonneux fixe et en parties gazeuses. Mais M. Cagniard-Latour a prouvé aussi qu'ils sont stables quand il y a pression; car, ayant introduit du bois dans un tube de verre qu'il chauffa au rouge, il obtint une fusion du ligneux telle que le résultat fut une matière bitumineuse avec une certaine quantité de gaz.

Ainsi donc l'existence d'une classe nombreuse de minerais dépend essentiellement de la pression, et déjà celle-ci prend une large part dans le cadre des phénomènes géologiques; mais son influence, envisagée sous le point de vue du jeu des affinités, offre une autre série de résultats bien plus dignes d'attention que les précédents et dont nous allons faire connaître les principaux effets, après avoir résumé les diverses notions qu'il importe d'avoir présentes à l'esprit.

On peut supposer que les affinités ne doivent pas être susceptibles d'éprouver des variations avec les températures; car étant une propriété de la matière, elles doivent, par cela même, être aussi invariables que les molécules. L'eau, qui, à froid, déplace l'acide silicique des silicates, le déplace pareillement à chaud, pourvu que la pression maintienne les corps en présence. La même chose arrivera naturellement pour l'acide carbonique, qui est beaucoup plus énergique que l'eau; aussi les exemples de carbonates qui ont cristallisé en présence de la silice au milieu de masses portées à la température de la fusion, abondent dans la nature.

En second lieu, quand les affinités de deux corps sont à peu près les mêmes, l'intervention des masses suffit pour faire pencher la balance d'un côté ou de l'autre. Ainsi, dans le traitement de 1 atome de galène par 1 atome d'étain, le soufre se partage également entre ce métal et le plomb, en sorte qu'il reste un sulfure double et un alliage en parties proportionnelles égales; mais si le mélange était composé de 1 atome de galène pour 2 atomes d'étain, la galène serait désulfurée complétement, et le produit se composerait du même alliage que précédemment avec un sulfure d'étain simple.

On admettra sans doute encore que la circonstance dans laquelle les affinités manifestent le mieux leur action, est celle où les corps demeurent en contact. Quand, par exemple, des proportions convenables de plomb, de fer et de soufre fondus réagissent de telle sorte que le fer s'empare de tout le soufre, en laissant le plomb à l'état de liberté, c'est le fer qui possède la plus grande affinité pour le soufre. Mais en sera-t-il de même dans le cas où l'un des corps peut prendre l'état gazeux? c'est ce dont il est permis de douter, car l'intervention du calorique joue alors un rôle en changeant l'état d'agrégation moléculaire, et le produit définitif peut être considéré comme celui de la résultante de deux forces, savoir : de l'affinité et de celle qui détermine l'expansion de la matière. Il faut donc pour évaluer dans ce cas l'affinité relative, obliger par un moyen quelconque le gaz à demeurer en contact intime avec le solide ou le liquide, et s'assurer si le résultat est toujours le même. Or, la pression est ce moyen, et voyons ce qui en résultera relativement à certains corps dont les affinités pour l'oxygène diffèrent peu entre elles : tels sont le carbone, l'hydrogène et le soufre comparés soit entre eux, soit avec le fer et quelques autres métaux.

Cet énoncé pouvant paraître choquant, il importe encore d'entrer dans quelques détails préliminaires à cet égard.

On admet en chimie que l'oxyde de fer est réductible par le carbone, et ces corps sont rangés dans les tables des affinités, fort loin l'un de l'autre, en vertu de cette supposition; mais cette classification, qui semble vraie d'après les résultats obtenus à l'aide des creusets brasqués, n'en devient pas moins douteuse quand on étudie les phénomènes de plus près.

En effet, les anciennes expériences de Pott sur la combustion du fer, présentées depuis comme neuves par M. Bierley et répétées par M. Darcet, prouvent déjà que ce métal possède une telle affinité

pour l'oxygène qu'il brûle avec la plus énergique intensité quand, après avoir été chauffé au rouge clair, il est soumis à l'action d'un bon soufflet de forge; la vivacité de cette combustion dépasse de beaucoup ce que l'on connaît de celle du carbone dans les mêmes circonstances, et ce résultat, déjà si frappant, est encore dépassé par ceux qui vont suivre.

M. Magnus a fait voir que du fer réduit à la plus basse température possible, soit par l'effet d'un courant d'hydrogène, soit par la calcination de l'oxalate, se trouve dans un état de porosité analogue à celui du charbon provenant de la calcination des matières végétales; il jouit donc, comme lui, de la propriété de condenser les gaz dans ses pores, et, dans cet état de division extrême, la faible élévation de température qui résulte de cette condensation, suffit pour lui faire prendre feu dès qu'on l'expose au contact de l'air. Il en est de même pour l'urane, le nickel et le cobalt surtout, si l'on favorise cet état de division par l'interposition de particules de glucine ou d'alumine.

Ces métaux sont les seuls qui produisent ce phénomène parce qu'ils sont aussi les seuls qui réunissent les conditions nécessaires, savoir : une assez forte affinité pour l'oxygène à la possibilité d'être réduits à des températures assez basses pour empêcher l'agglomération : ainsi le cuivre qui remplit cette dernière condition ne satisfait déjà plus à la première.

Mettons maintenant ces effets en regard de ceux qui produisent le carbone. Ce corps est excessivement divisé dans le charbon de bois, dans le noir animal, dans le noir de fumée, enfin dans les masses triturées pour la fabrication de la poudre, et pourtant il ne s'enflamme pas alors spontanément au contact de l'air. Je me trompe, il peut, d'après les curieuses observations d'Aubert, s'échauffer vers le centre jusqu'au point de s'embraser au bout d'environ vingt-quatre heures, quand, ayant acquis, par des procédés particuliers, un tel degré de division qu'il ressemble à un liquide onctueux, il est amoncelé dans des tonneaux. Son échauffement, d'abord très-lent, s'accélère ensuite, et il faut, pour déterminer l'ignition, une masse d'environ 80 kilogrammes, car un poids moitié moindre n'acquiert qu'une température de 47 degrés. Mais que prouve ce fait quand on le met en regard du fer devenu pyrophorique sous le plus petit volume, si ce n'est qu'il faut pour le carbone une masse telle qu'elle puisse accumuler et conserver la

chaleur acquise par la condensation, tandis qu'il suffit au métal de sa simple affinité pour produire cet effet? et s'il ne s'allume pas spontanément dans les circonstances ordinaires, c'est uniquement à cause de son excessive cohésion.

Nous serions donc déjà en droit de conclure de ce rapprochement que le fer est un corps plus oxydable que le carbone, si une objection ne s'élevait encore contre cette manière de voir. On peut, en effet, dire que le carbone est constamment refroidi par la formation de l'acide carbonique, qui, dans le passage à l'état de gaz, rend latente une partie du calorique développé, tandis que le fer formant avec l'oxygène un produit fixe, n'est pas soumis à la même influence réfrigérante. Il s'agit donc de trouver des résultats plus concluants, et c'est en cela que la géologie va bientôt interposer son autorité. Mais passons d'abord à l'hydrogène.

Ce gaz est regardé, avec raison, comme possédant une moins grande affinité pour l'oxygène que le carbone, car les charbons incandescents décomposent l'eau avec formation d'hydrogène; on remarquera d'ailleurs que, suivant M. de Saussure fils, l'oxyde de carbone n'est point détruit, tandis que, d'après M. Berzélius, il le serait imparfaitement, quand, mêlé avec l'hydrogène, il traverse un tube de verre chauffé au blanc, incertitude qui prouve au moins une très-grande égalité de force. Il reste donc maintenant à voir si ce gazolithe est plus ou moins oxydable que le fer, afin d'achever de lever les doutes sur l'ordre de classification.

L'eau n'oxyde pas le fer à la température ordinaire, car la rouille ne se produit sous son influence que par l'absorption d'une première quantité d'oxygène atmosphérique. L'eau cède son oxygène au fer en présence de l'acide sulfurique, mais la pression de quelques centimètres du liquide suffit aussi pour arrêter toute action.

M. Gay-Lussac a démontré qu'à une température plus élevée, l'eau, sous la forme d'un courant de vapeur, détermine la formation de l'oxyde noir de fer, et qu'à une température identique ce même oxyde est réduit par le gaz hydrogène. Il explique ce résultat d'après la loi de Berthollet, par l'action des masses, en disant que l'efficacité des affinités dépend et du degré de l'affinité même et de la quantité des corps mis en jeu; d'où il résulterait que ces oxydations et réductions peuvent avoir lieu, parce que les produits gazeux de l'opération sont continuellement enlevés et ne contrarient pas l'affinité de la masse qui succède. Ce même chimiste paraît

encore admettre que les choses se passeraient différemment si l'on opérait en vase clos, où le gaz produit ne serait pas remplacé par du gaz nouveau, et qu'alors l'oxydation et la réduction, toujours partielles, s'arrêteraient; quand, d'une part, l'hydrogène ou la vapeur d'eau, et de l'autre, le fer métallique ou oxydé se trouveraient dans un rapport tel, qu'ils puissent se faire équilibre. Voilà ce que suppose la chimie actuelle. Quant à nous, ajoutons qu'il serait permis de comparer les actions résultantes à celles qui se passent entre l'étain, le plomb et le soufre, telles qu'elles ont été exposées précédemment; et faisons en outre ressortir jusqu'à quel point ces données tendent à indiquer une identité d'énergie entre l'hydrogène et le fer.

Il s'agit actuellement de voir si la géologie n'introduira pas de nouvelles lumières dans la question.

Klaproth et Vauquelin ont reconnu que certains basaltes contiennent du carbone en même temps qu'une grande quantité d'oxyde de fer libre ou à l'état de silicate, et M. Gay-Lussac fait à cet égard l'objection que le carbone aurait dû réduire au moins une partie de l'oxyde de fer, en se convertissant lui-même en acide carbonique. Il se base sur ce qu'un minerai fusible, contenant même moins de dix centièmes d'oxyde de fer, en laisse réduire une partie notable, ainsi que Klaproth, M. Guéniveau et M. Berthier 'ont démontré, soit directement, soit par l'analyse des laitiers des hauts fourneaux dans lesquels il ne reste pas plus de deux à trois centièmes d'oxyde de fer. Or, les basaltes en contenant jusqu'à vingt-cinq centièmes, il n'est pas probable qu'il puisse exister du carbone en présence d'une si grande quantité de cet oxyde sans qu'il y ait réduction. Cependant celle-ci n'a pas lieu; de nombreuses analyses sont venues depuis démontrer que les oxydes existent dans les basaltes à côté du carbone et des hydrocarbures, et cela parce que la pression s'opposant au développement des composés volatils, les choses demeurent dans l'état le plus conforme aux simples affinités. On expliquera encore de la même manière comment il arrive que, dans les filons des environs d'Arendal, en Norwège, et dans ceux de la Suède en général, le graphite, l'anthracite et les bitumes se trouvent en contact ou en association avec le fer oxydulé, bien que, d'après les intéressantes observations de M. Hausmann, de M. Hisinger et de M. d'Aubrée, ces masses soient essentiellement plutoniques. Enfin, on concevra pourquoi les bitumes ou les hydrocarbures divers ont pu se trouver simplement dissous dans certains

amphiboles et pyroxènes, ainsi que dans une série de roches plus ou moins ferrugineuses, dont on trouvera l'énumération dans les travaux de Knox et de M. Braconnot.

En résumé, les résultats précédents nous portent à conclure que le fer avec le nickel, le cobalt, l'urane ? le manganèse et les métaux terreux et alcalins doivent, selon toute probabilité, être rangés en tête des combustibles ; et il sera sans doute piquant de voir un jour reculer de beaucoup le carbone et l'hydrogène, ces réductifs par excellence des chimistes et des métallurgistes, en prenant pour point de départ d'un nouveau système de classification des forces l'invariabilité des molécules ou celle des forces qui les animent dans le cas de l'égalité des masses, la plupart des autres circonstances sur lesquelles on s'est basé jusqu'à ce jour, n'étant que des effets plus ou moins complexes.

Les affinités du soufre pour l'oxygène paraissent être voisines de celles du carbone et de l'hydrogène ; ainsi les acides sulfureux et sulfurique sont réduits par le carbone en oxyde et sulfure de carbone, tandis que l'hydrogène et l'acide sulfureux donnent de l'eau, du soufre, et, dans certains cas, de l'acide sulfhydrique. Tous les sulfates de métaux réductibles sont décomposés par le carbone, de manière à former des sulfures, tandis que l'hydrogène est incapable d'en réduire un certain nombre, ou bien produit avec d'autres de l'eau et du gaz sulfureux, ou bien des oxysulfures, ou enfin des sulfures, ou quelquefois du métal avec dégagement de gaz sulfhydrique, etc. Ces affinités expliquent donc encore comment il arrive que le caoutchouc fossile se trouve implanté sur le sulfate de baryte des filons plutoniques de galène de Derbyshière, sans qu'il y ait formation de sulfure de baryum.

Pour compléter, autant que possible, ces détails chimiques, il reste à ajouter quelques autres résultats géologiques de nature à confirmer ou à généraliser les aperçus précédents.

Le carbonate de chaux mis en contact avec le carbone se décompose avec formation d'oxyde de carbone gazeux, et par conséquent susceptible d'obéir facilement à l'action expansive du calorique ; cependant le graphite contenu dans le calcaire plutonique du Baireuth nous démontre que de pareilles réactions n'ont jamais lieu dans les masses du domaine de la géologie.

Le soufre étant un corps très-oxydable, et de plus doué d'une très-grande affinité pour le fer, il semblerait que, dans le cas où une surabondance de persulfure de fer se trouve en contact avec un

protoxyde ou un peroxyde, il a dû céder à ces oxydes son excès de soufre; le résultat de cette réaction serait donc, indépendamment du gaz sulfureux, du protosulfure de fer, ou même, si l'excès est suffisant, une combinaison de persulfure avec le protosulfure, c'est-à-dire une pyrite magnétique. Cependant, les choses ne se sont pas passées ainsi; dans les filons en général le protosulfure est une véritable rareté; dans celui de Traverselle la combinaison magnétique se montre très-clair-semée, et le persulfure y existe librement au milieu des masses de fer oxydulé; les cristaux de l'un sont même quelquefois emboîtés dans ceux de l'autre.

Si l'acide sulfureux avait pu se former dans les filons plutoniques aux dépens de l'oxygène des oxydes voisins, on ne verrait pas non plus des pyrites ferreuses ou cuivreuses enchevêtrées dans des silicates ferrugineux, tels que les chlorites, les amphiboles, les génytes, etc. La silice eût été certainement déplacée par cet acide; l'excès de soufre se serait porté sur le fer, et l'on devrait trouver à côté les uns des autres simplement du protosulfure et du quartz, mais les beaux filons de Campiglia en Toscane, de Traverselle en Piémont et de Chemin en Valais, où les circonstances étaient éminemment favorables pour ce genre de réaction, ne fournissent pas la moindre preuve de sa possibilité; d'où il suit que la pression s'oppose à la formation des composés gazeux, même dans les cas qui paraissent devoir être le plus favorables d'après l'expérience des laboratoires.

On verra sans doute avec surprise la simplicité avec laquelle les résultats précédents expliquent le petit nombre de corps qui jouent un rôle dans la composition des filons. Les acides si nombreux que nous enfantons péniblement chaque jour à l'aide des réactions complexes, en sont exclus; et, s'il est permis de s'exprimer ainsi, de tous ces composés on n'y trouve que ceux qui sont doués d'une constitution robuste, parce qu'ils sont le vrai produit des affinités réduites à elles-mêmes; les autres, plus instables, se résolvent en leurs constituants : aussi l'eau, les bitumes, l'acide carbonique, l'acide silicique, l'acide sulfurique, les oxydes, les fluorures, les sulfures, les sulfates, les carbonates, les silicates et les hydrosilicates composent presque tout l'assortiment des réactifs et des produits du grand laboratoire souterrain; et pourtant, qui ne ressent à la vue de combinaisons obtenues avec une telle simplicité de moyens, une admiration de beaucoup supérieure à la stupéfaction qu'engendre l'entassement confus des matériaux de la chimie perfectionnée de nos jours.

La pression agit encore d'une manière indépendante des affi-

nités en produisant des effets quelquefois opposés entre eux ; ainsi, elle peut être favorable ou défavorable à la dissolution, probablement suivant le degré de compressibilité des corps. C'est ce que Perkins a essayé de démontrer à l'aide des expériences suivantes :

Une émulsion formée par l'agitation de l'huile de bergamote avec l'alcool, soumise à une pression de 100 atmosphères, est devenue d'une transparence parfaite; d'où l'on doit conclure que la dissolution était devenue complète.

Un tube de verre, fermé à un bout, rempli d'acide acétique pur, et soumis à la même pression, a présenté, dans les $\frac{7}{8}$ supérieurs de sa longueur, des cristaux d'acide acétique très-fort, susceptibles de se conserver longtemps au contact de l'air ; la partie inférieure du liquide ne se composait plus que d'acide acétique très-faible.

M. Beudant a aussi fait voir qu'on peut obtenir des cristaux plus gros qu'à l'ordinaire en faisant usage d'un long tube à la partie inférieure duquel est adapté un matras ; le tout étant rempli par la dissolution, il en résulte une pression suffisante pour produire le développement en question.

Quoique l'expérience de Perkins, sur l'acide acétique, puisse laisser quelque chose à désirer, ces données n'en sont pas moins applicables à la géologie ; il suffit, en effet, de rappeler succinctement qu'il arrive, dans plusieurs filons de la Saxe du Hartz, que les minéraux qui s'étaient rencontrés abondamment et en très-gros cristaux à une certaine profondeur, ont diminué de volume à mesure que la profondeur augmentait, et qu'ils ont fini par disparaître complétement ; cependant ce résultat peut être complexe et dériver de plusieurs causes; mais, tout en hésitant sur le choix, les expériences précédentes n'en prouvent pas moins que la pression doit être mentionnée au nombre de celles qui ont pu agir.

Or, si la pression joue un rôle si capital dans tous les phénomènes tant chimiques que mécaniques de filons, que dire de leur formation par volatilisation et condensation des métaux et des métalloïdes ? Sans doute on peut attribuer ce mode d'origine à certains effets produits dans des crevasses entr'ouvertes; mais vouloir faire de la vaporisation la base d'une théorie générale, c'est là une de ces erreurs contre lesquelles on ne saurait trop s'élever ; non-seulement parce qu'elles sont en contradiction manifeste avec les faits, mais encore parce qu'elles ont déjà donné lieu à de préjudiciables dépenses dont nous nous abstiendrons de parler.

420. — Remarques sur les éléments qui composent les substances organiques et sur leur mode de combinaison; par M. E. Millon (1).

Lorsqu'on envisage le carbone dans ses combinaisons, on découvre sans peine qu'elles sont affectées d'un caractère particulier à la faveur duquel cet élément reçoit une puissance immense pour l'accomplissement des fonctions qui lui sont dévolues. Ce caractère du carbone se manifeste dans presque toutes les alliances qu'il contracte; il est inscrit sur les produits organiques les plus simples, et se retrouve encore dans les produits les plus complexes. Néanmoins, il ne semble pas à M. Millon qu'on ait encore dégagé des cas innombrables où ce caractère se révèle, une expression simple qui puisse en marquer la nature et l'étendue.

On peut formuler ce caractère en disant que le carbone s'unit intimement aux autres éléments organiques, et même au plus grand nombre des éléments inorganiques. Le rapprochement des combinaisons organiques et minérales fait comprendre bien vite ce que signifie cette intimité de l'union du carbone.

Chaque métalloïde, chaque métal se trouve, en chimie minérale, marqué par quelques traits qui reparaissent partout où se fixent le métal et le métalloïde.

C'est ainsi que partout où se combine le chlore, on le déplace sans peine sous forme d'acide chlorhydrique, ou bien on le précipite par le nitrate d'argent à l'état de chlorure insoluble, ou bien encore on le met en liberté par l'action combinée d'un peroxyde et d'un acide. On peut en dire autant du soufre, de l'iode. Les acides minéraux se retrouvent facilement au sein des dissolvants, quels que soient les liens dans lesquels ils se trouvent engagés. Les bases aussi conservent, en présence des acides, des réactions invariables.

Mais que l'on cherche à faire l'application de règles analogues au carbone, elles se trouvent presque toutes en défaut. C'est ainsi qu'on tourmente vainement le chlorure de carbone par les réactifs

(1) Ces remarques, insérées aux *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XIX, p. 799, sont reproduites ici intégralement.

ordinaires pour y reconnaître le chlore. Le sulfure de carbone est inutilement mêlé aux solutions les plus propres à y déceler l'hydrogène sulfuré. Les carbures d'hydrogène peuvent se dissoudre dans les solutions métalliques, sans que l'hydrogène, uni au carbone, sollicite l'oxygène de la base, tandis que le carbone se porterait sur le métal. Tous les carbures métalliques connus jusqu'ici sont pourtant insolubles; et, quelle que soit la combinaison de l'hydrogène, elle obéit à cette règle de double échange. Le chlore, l'iode, le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, suivent cette règle uniforme dans leur union avec l'hydrogène, le carbone s'en affranchit.

Pour représenter, autant qu'on peut le faire par des mots, cette spécialité du carbone, on peut dire que, dans les combinaisons minérales, les éléments sont *juxtaposés*, tandis qu'ils se pénètrent dans les combinaisons organiques. Il semble que le mode naturel des êtres qui conduit à distinguer l'accroissement extérieur des minéraux, et l'intussusception des animaux et des plantes, se trouve en corrélation avec le mode chimique des principes qui servent à construire les uns et les autres.

Voici maintenant les conséquences de la pénétration du carbone: cet élément, associé aux autres éléments, forme avec eux un composé qui n'agit plus par les différentes pièces qui le constituent, mais par leur ensemble; c'est comme un corps nouveau qui offre ses ressources à la production des êtres organiques.

On comprend que, par un abus de cette disposition, quelques chimistes aient été portés à construire une multitude de corps hypothétiques, formés par l'union du carbone avec l'azote, l'hydrogène et l'oxygène; on a donné à ces êtres, imaginaires pour la plupart, le nom de *radicaux*, et on leur a fait ainsi jouer, presque toujours en dépit des réactions, un rôle fort étrange, tandis qu'il eût suffi, dans ces différents cas, de signaler l'union parfaite de plusieurs éléments organiques, et d'indiquer, au gré des phénomènes, leurs tendances générales de combinaison ou de décomposition.

Si le carbone a la puissance d'enchaîner un certain nombre de molécules, de constituer avec elles un groupement d'une stabilité particulière, on comprend sans peine que ce groupement résiste à une modification qui détruirait tout autre arrangement chimique, appartenant, par exemple, aux combinaisons minérales. Ici, la

molécule organique s'ouvre à la substitution, mais la permanence se retrouve dans le nombre.

L'isomorphisme de l'hydrogène et du chlore montre jusqu'où peut aller la permanence de certaines propriétés du groupement organique. On sait que ces deux éléments satisfont, dans plusieurs cas, aux règles de l'isomorphisme. Faudrait-il en conclure que le chlore et l'hydrogène possèdent des analogies très-étendues? certainement non; ils sont isomorphes à la condition de se trouver en présence du carbone. Le carbone, ce témoin nécessaire aux relations isomorphiques du chlore et de l'hydrogène, imprime un caractère si puissant au groupement auquel il préside, que le remplacement d'un corps tel que l'hydrogène par un autre de nature très-opposée, tel que le chlore, ne change pas une des conditions essentielles de la combinaison, celle qui se traduit par la forme.

Ainsi, pour résumer ces premiers points de l'histoire du carbone, cet élément offre un mode de combinaison qui lui appartient en propre; il fait en quelque sorte passer à l'état latent les éléments auxquels il s'associe, et les groupe dans un certain ordre où il les retient par sa présence; le groupement est si fort, tant que le carbone le domine, que les éléments de la nature la plus contraire se placent l'un à côté de l'autre, se substituent et semblent établis dans l'alliance la plus naturelle, lorsqu'ils sont peut-être enchaînés par un lien violent.

Il serait superflu d'insister sur l'azote et de montrer qu'il se rapproche du carbone, qu'il se place avec lui sur cette ligne d'affinité organique où les éléments s'unissent, s'effacent et se préparent à satisfaire, par un ensemble parfait, aux besoins de l'organisation végétale et animale.

Mais si l'on s'élève à des composés organiques plus complexes, le même caractère de combinaison intime se reproduit et prend une extension considérable; ici le fait est palpable, et, pour plusieurs cas particuliers, il se trouve déjà très-clairement défini. Ainsi, la combinaison des acides minéraux et de l'acide sulfurique en particulier avec l'alcool, la naphtaline, le sucre, l'acide acétique, la glycerine, les corps gras, l'indigo, l'albumine, la protéine, a très-bien appris que certaines substances minérales, en s'unissant aux substances organiques, perdaient la propriété de se déceler par les réactifs ordinaires. Les acides *copulés* ont conduit à une définition précise, mais très-restreinte, du principe que développe

M. Millon ; et bien avant, les acides *copulés*, les acides *conjugués* avaient présenté une vue délicate du même principe et son application très-hardie (1).

En admettant, ce qui est incontestable, que les acides sulfurique, nitrique et phosphorique s'unissent aux principes organiques et s'absorbent dans une combinaison intime ; en admettant que des acides organiques se soumettent au même régime que les acides oxalique et acétique, jusqu'où ce principe de combinaison s'étendra-t-il ? Faut-il s'arrêter aux cas déjà bien nombreux qui viennent d'être signalés ? ce serait renoncer à mille rapprochements curieux que ce principe provoque.

C'est bien certainement ici qu'il faut placer les combinaisons si variées du cyanogène et des cyanures entre eux ; le carbone et l'azote, ces deux éléments organiques par excellence, unis l'un à l'autre, mettent en pleine évidence le principe de combinaison intime. Sa puissance s'y développe, pour ainsi dire, sans limites. Tous les éléments, métaux et métalloïdes, viennent s'absorber dans

(1) Il y a longtemps que l'on a remarqué que les combinaisons de l'acide sulfurique avec l'alcool, la naphtaline, le sucre, l'acide acétique, et l'on peut dire aujourd'hui, avec le plus grand nombre des substances organiques, perdaient la propriété de se déceler par les sels solubles de baryte, de chaux, de strontiane et de plomb. M. Gerhardt a proposé de considérer ces composés sulfuriques comme le résultat d'une combinaison spéciale qu'il a nommée *accouplement ;* il a admis, en outre, que la matière organique se distinguait dans ce cas, en ce qu'elle ne saturait point l'acide et devait recevoir, à ce titre, le nom de *copule.*

M. Gerhardt a ensuite étendu la faculté de se combiner, par *accouplement,* aux acides minéraux et organiques ; ainsi, les acides phosphorique, arsénique, carbonique, oxalique, tartrique, peuvent recevoir l'addition d'une *copule* organique et se comporter suivant les règles de l'*accouplement* que M. Gerhardt a développé avec un soin tout particulier pour l'acide sulfurique. Cependant il faut reconnaître qu'en désignant les acides tartrique et citrique sous le nom d'*acides conjugués,* et en les rattachant l'un et l'autre aux acides acétique et oxalique, M. Dumas avait, le premier, marqué très-nettement la voie dans laquelle M. Gerhardt s'est engagé plus tard, bien que les acides copulés doivent, suivant M. Gerhardt, procéder d'une association directe, et se produire toujours avec élimination d'eau. Bien que ces deux circonstances ne s'observent point dans l'acide tartrique qui contient tous les éléments des acides acétique et oxalique, et qui, en outre, n'a pu se préparer jusqu'ici par l'union des deux acides, l'idée est la même de part et d'autre : elle suppose une combinaison de nature spéciale qui efface, ici, le caractère des acides sulfurique et phosphorique, là, les propriétés des acides acétique et oxalique.

les groupements cyanurés, et y perdre, en quelque sorte, leur caractère individuel. Tout à côté du cyanogène se place l'ammoniaque; c'est presque la même puissance de combinaison intime, la même fécondité dans les productions organiques et minérales qui en dérivent. L'union de l'ammoniaque à l'eau, aux oxydes métalliques, aux acides minéraux et organiques, montre avec quelle facilité elle s'associe pour former des groupements nouveaux, dont les éléments, rapprochés par le lien le plus intime, s'engagent simultanément dans les réactions ultérieures.

Il serait inutile de poursuivre plus loin les rapports des substances minérales et des substances organiques. Le mode d'union du carbone au chlore, au soufre, à l'hydrogène, se reproduit dans la combinaison du cyanogène et de l'ammoniaque avec les substances minérales, et le même principe se continue, sans interruption, dans la combinaison de toutes les substances organiques; elles tendent toutes, dans leurs rapports avec les produits d'origine minérale, à l'union intime des éléments.

Mais un fait si général se bornera-t-il aux relations des éléments et des principes organiques avec les éléments et les principes minéraux ? Les substances organiques perdront-elles, les unes à l'égard des autres, la faculté de se combiner intimement, et de former, par l'union de groupements simples, des groupements complexes, où toutes les pièces de l'assemblage concourent à une même réaction ? il répugne de croire qu'il en soit ainsi. Douées d'une faculté de combinaison qui leur appartient en propre, les substances organiques l'exercent nécessairement entre elles. C'est ainsi que l'auteur a déjà signalé la classe des acides conjugués, comme la première application du principe de combinaison intime.

M. Millon a dû rechercher si ce même principe pourrait pénétrer ailleurs. Pour le soumettre au contrôle de cette nouvelle et décisive épreuve, on comprend qu'il eût été tout à fait oiseux de détailler, d'une manière purement graphique, et de découper, en quelque sorte, un certain nombre de molécules organiques. M. Millon s'est attaché, au contraire, à saisir, à la faveur du principe de combinaison intime, des relations nombreuses entre des corps éloignés jusqu'ici par le rang qu'on leur assigne. En se livrant à cette recherche, l'auteur n'a pas tardé à reconnaître qu'il fallait admettre que certaines dispositions moléculaires persistent encore après l'élimination de l'eau ou de l'acide carbonique, et même après l'élimi-

nation simultanée de ces deux principes. C'est absolument ainsi que l'hydrate d'acide sulfurique et l'hydrate de potasse se combinent pour former un sulfate anhydre, dans lequel néanmoins ils transportent une sorte d'arrangement original qui permet de retourner à la molécule acide ou à la molécule basique. C'est encore ainsi qu'on a tout intérêt à tenir le carbonate neutre de potasse très-rapproché du bicarbonate de la même base, dont il diffère cependant par une perte d'eau et d'acide carbonique (1).

Il existe une catégorie de corps sur la constitution desquels on a, jusqu'ici, hésité à se prononcer; ces corps sont désignés sous le nom de *benzone*, *acétone*, etc. : ils renferment tous de l'oxygène dans leur composition, et se forment dans la distillation des sels organiques à base alcaline ou terreuse. Si l'on observe les circonstances de leur production, on reconnaît qu'elles sont très-voisines de la formation d'un carbure d'hydrogène qui dérive de ces mêmes sels. Entre le carbure d'hydrogène et le produit oxydé, aucune relation apparente au premier abord.

(1) Cette élimination d'un ou de plusieurs équivalents d'eau, très-fréquente en chimie minérale, a probablement lieu dans un grand nombre de cas où on ne la soupçonne pas. Il est fort possible que les acides monoatomiques dérivés, tels que S^2O^2 par rapport à SO^3, ClO^3 par rapport à ClO^7, etc., résultent de la réaction de la combinaison hydrogénée du métalloïde sur sa combinaison oxygénée. Ainsi :

$$SO^3 + SH = S^2O^2 + HO$$
$$ClO^7 + ClH = 2ClO^3 + HO$$
$$AzO^5 + AzH^3 = 2AzO + 3HO$$

L'élimination d'eau est toujours proportionnelle à la quantité d'hydrogène contenue dans la combinaison hydrogénée.

Dans les combinaisons du phosphore, l'élimination de l'eau ne paraît pas s'effectuer; de là sans doute l'eau inhérente à la constitution des hypophosphites :

$$PhO^5, 3HO + PhH^3 = 2(PhO, 2HO + HO)$$

Acide hypophosphoreux.

Le troisième équivalent d'eau de l'acide hypophosphoreux est basique.

Le principe de combinaison intime serait ainsi quelquefois applicable aux combinaisons minérales, et le signe de démarcation ne serait pas rigoureusement respecté. N'en est-il pas ainsi de tous les caractères appliqués aux classifications naturelles ?

La formule de la benzine, $C^{12}H^{6}$, s'éloigne manifestement de la formule de la benzone, $C^{13}H^{5}O$, il en est de même du gaz des marais, $C^{2}H^{4}$, rapproché de l'acétone, $C^{3}H^{3}O$.

Mais si l'on consent à se représenter la benzone comme un produit résultant de l'union de l'acide carbonique et de la benzine, avec élimination d'eau, on trouvera que ces produits sont dans un rapport très-simple.

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + CO^{2} = \underset{\text{Benzone.}}{C^{13}H^{5}O} + HO.$$

La benzone dérive par conséquent de la benzine et de l'acide carbonique, absolument comme la sulfobenzide et la nitrobenzide dérivent du même carbure d'hydrogène et des acides nitrique et sulfurique.

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + SO^{3} = \underset{\text{Sulfobenzide.}}{C^{12}H^{5}SO^{2}} + HO.$$

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + AzO^{5}HO = \underset{\text{Nitrobenzide.}}{C^{12}H^{5}AzO^{4}} + 2HO.$$

Maintenant on peut continuer le même ordre d'idées en se tenant aux produits qui résultent de la distillation des benzoates. Que l'on admette un instant que la benzine et la benzone peuvent se combiner entre elles, avec élimination d'eau, et l'on arrivera à l'équation suivante :

$$\underset{\text{Benzine.}}{C^{12}H^{6}} + \underset{\text{Benzone.}}{C^{13}H^{5}O} = \underset{\text{Naphtaline.}}{C^{25}H^{10}} + HO.$$

Ainsi la benzine et la benzone, qui s'uniraient en perdant 1 équivalent d'eau, donneraient un carbure d'hydrogène dans lequel le rapport des éléments serait semblable à celui qui s'observe dans la naphtaline.

Si l'on se rappelle que la naphtaline se produit en même temps que la benzine et que la benzone, et qu'elle donne naissance à des produits identiques avec ceux qui dérivent de la benzine, on comprendra quels rapprochements inattendus peut provoquer l'application du principe de combinaison intime.

Quelle simplicité n'introduirait-on pas dans l'histoire des car-

bures d'hydrogène, en montrant qu'ils se rattachent à trois ou quatre groupements primitifs, modifiés suivant des règles simples et associés entre eux? Quant à l'acétone, elle se rattache au gaz des marais par une interprétation semblable (1) :

C^2H^4	$+ CO^2 =$	C^3H^3O	$+ HO.$
Gaz des marais.		Acétone.	

Que le gaz des marais et l'acétone aboutissent l'un et l'autre, dans des conditions analogues, à produire du chloroforme, cela s'explique sans peine à la suite de l'équation qui précède.

La liqueur fumante de Cadet, le protoxyde de cacodyle paraît dériver, en vertu du même principe, de l'acide arsénieux et du gaz des marais :

$C^4H^8 +$	$AsO^3 =$	C^4H^6AsO	$+ 2HO.$
Gaz des marais.	Acide arsénieux.	Protoxyde de cacodyle.	

Il serait tout simple, avec une telle origine, que les composés du cacodyle pussent retourner, après quelques métamorphoses, à la série du méthylène.

En inscrivant ici tous les rapprochements organiques auxquels on peut arriver par une élimination simultanée d'eau et d'acide carbonique, la discussion serait interminable. Cependant, comment résister à croire, en présence de certaines réactions caractéristiques et permanentes de plusieurs séries de produits pyrogénés, des acides méconique et gallique par exemple, et de leurs dérivés, comment résister à croire qu'il existe, en dehors de l'eau et de l'acide carbonique éliminés, un groupement stable qui persiste dans son arrangement comme dans la tendance de ses affinités?

Certainement de pareilles relations ne peuvent être admises qu'autant que les différents produits y trouvent un lien naturel qui rap-

(1) M. Persoz a interprété les mêmes formules en y introduisant l'oxyde de carbone en remplacement de l'hydrogène; on sait que M. Persoz construit un grand nombre de formules organiques en usant ainsi de l'oxyde de carbone comme radical. L'exposition du principe de combinaison intime montre suffisamment, qu'à part les faits qui restent les mêmes pour toute discussion scientifique, les idées que M. Millon développe n'ont pas le moindre rapport avec celles qu'adopte M. Persoz.

proche les parties essentielles de leur histoire. Il faut que le mode de production et de décomposition, que la constitution et les réactions, que toutes les grandes circonstances chimiques, en un mot, trouvent, grâce au principe de combinaison intime, un heureux enchaînement : c'est à cette condition seulement que ce principe recevra quelque valeur d'une application persévérante et réservée. S'il conduisait, et M. Millon a quelque espoir qu'il en sera ainsi, à réduire les agrégations moléculaires très-compliquées à un petit nombre de groupements primitifs, qui se comporteraient ensuite et se modifieraient suivant quelques règles générales, ce principe serait le véritable *cotylédon* des affinités chimiques.

FIN.

ERRATA.

P. 16, ligne 8, *lisez :* en partant, *au lieu de* en portant.

P. 38, ligne 21, *lisez :* moléculaires, *au lieu de* moléculeuses.

P. 69, ligne 31, *lisez :* azoture de phosphore, *au lieu de* azoture du phosphure.

P. 85, ligne 29, *lisez :* M. Schaffner, *au lieu de* M. Schauffner.

P. 166, ligne 21, *lisez :* Az^2H^6PtO, *au lieu de* $A2^2H^6PtO$.

P. 228, ligne 22, *lisez :* pour la formule de l'indigo : $C^{14}H^5O^2 + C^2Az$, *au lieu de* $C^{14}H^5O^3 + C^2Az$.

P. 243, dans le Mémoire de MM. Glassford et Napier, *lisez :* Au^2Cy, *au lieu de* Au Cy. — Même rectification dans les formules suivantes : Au^2Cy^3, *au lieu de* $AuCy^3$.

P. 246, ligne 17, *lisez :* $KCy+Au^2Cy$, *au lieu de* $KCy+AuCy$.

P. 265, ligne 1, *lisez :* le produit qui résulte de la décomposition, *au lieu de* qui précède la décomposition.

P. 266, ligne 8, *lisez :* sulfocyanure cuivreux ($C^2Az\ S^2Cu^2$) *au lieu de* ($C^3Az\ S^2Cu^2$).

P. 272, ligne 4 et 6, *lisez :* aldéhydène, *au lieu de* aldeydène.

P. 520, ligne 1, *lisez :* M. Hoffmann (Hermann) *au lieu de* M. Hermann.

FIN DE L'ERRATA.

TABLE DES AUTEURS

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE.

FIN DE LA TABLE.

14


X 11
h 23